Über

Aminoketonhydrazone.

Inaugural-Dissertation

zur

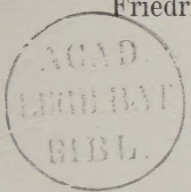
Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen



vorgelegt von

Georg Hefele

aus Augsburg.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. März 1910.

Erlangen 1910.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. O. Fischer.

Dekan: Herr Geh. Hofrat Prof. Dr. A. Luchs.

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543504_0134

Theoretischer Teil.

Die bei Verbindungen mit Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung auftretende Isomerie lässt sich durch Strukturverschiedenheit nicht erklären. Man führt deshalb nach dem Vorgange von Hantzsch die hier bei Verbindungen von gleichem Aufbau auftretende Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften auf Stereoisomerie zurück, d. h. man nimmt an, dass die Verschiedenheit in der räumlichen Anordnung der Atome im Molekül begründet ist.

In Betracht kommen

Alkylidenbasen R. CH = N. R,

Oxime R. CH = N. OH

und Hydrazone R. CH = N. NH · C_6H_5,

doch ist bisher der einwandfreie Nachweis für Stereoisomerie nur bei Aldoximen gelungen, wo neben dem Unterschied in den physikalischen auch ein solcher in den chemischen Eigenschaften festgestellt werden konnte, insofern die eine Form leicht unter Wasseraustritt ein Nitril liefert, während die andere nicht in dieser Weise reagiert. Da nun intramolekulare Reaktionen um so leichter erfolgen, je näher sich die an den Reaktionen teilnehmenden Gruppen stehen, so muss man der einen Form die sog. syn-Formel, der andern die sog. anti-Formel geben:

$$\begin{array}{l} R.C.H \\ \| \\ N.OH \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{l} R.C.H \\ \| \\ HO.N \end{array}$$

Synaldoxim Antialdoxim.

Bei Hydrazonen ist es, trotzdem sie in ziemlicher Anzahl in isomeren Formen bekannt sind, noch nicht gelungen, sichere Anhaltspunkte für das Vorhandensein von Raumisomerie zu finden, wenn auch die Wahrscheinlichkeit dafür eine sehr grosse ist. Es sprechen dafür vor allem die Ähnlichkeit der Hydrazone mit den Oximen hinsichtlich ihrer Eigenschaften wie ihrer Bildung, dann auch die leichte Umlagerung mancher Hydrazone in ihre zweite Form durch Erhitzen über den Schmelzpunkt, durch Säure, Alkali, Beckmannsche Mischung, Jod, ja selbst zuweilen durch blosses Umkristallisieren aus indifferenten Lösungsmitteln.

In der Reihe der Aminoketone $C_6H_5 . CO . CH_2 . NHR$ sind Hydrazone zuerst von M. Busch und R. Zahn[1]) dargestellt worden; sie fanden, dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenacyldibenzylamin zwei isomere Hydrazone neben einander entstehen, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit leicht von einander getrennt werden können. Anknüpfend an diesen Befund habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. M. Busch nun eine Reihe von Versuchen über Hydrazone von Aminoketonen angestellt, die darauf abzielten, Isomere zu finden, die als Material für Konfigurations-Bestimmungen dienen könnten.

Untersuchungen wurden angestellt bei mono- und disubstituierten Aminoketonen, die sich ableiten vom ω-Aminoacetophenon:

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . N < \begin{matrix} R \\ H \end{matrix} \text{ resp. } C_6H_5 . CO . CH_2 . N < \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}$$

Als Hydrazine wandte ich einerseits Phenyl-

---

1) Dissertation von R. Zahn, Erlangen 1909.

hydrazin, andererseits Semicarbazid resp. Thiosemicarbazid an.

Hinsichtlich der Versuchsbedingungen, unter denen die Kondensationsreaktion zum Hydrazon einzuleiten ist, habe ich folgende Erfahrungen gemacht:

Arbeiten in der Wärme führte in den wenigsten Fällen zum Ziel — blos bei dem sehr schwer löslichen Phenacyl-p-chloranilin war dies vorteilhaft —, in allen anderen Fällen trat sehr bald Verschmierung und offenbar teilweise Zersetzung ein. Arbeitete ich dagegen in der Kälte, wobei das Aminoketon in Alkohol gar nicht gelöst zu sein brauchte, sondern Suspension genügte, so konnte ich in manchen Fällen das Hydrazon zu 80% der berechneten Menge erhalten.

Ferner erfolgte Kondensation nur bei Gegenwart freier Essigsäure. In neutraler Lösung war nach 24 Stunden noch keine Einwirkung zu konstatieren, während in verdünnt essigsaurer Lösung oft schon nach 1 Stunde Hydrazon entstanden war. Wurde mit Eisessig stark angesäuert, so erfolgte ebenfalls meist keine Hydrazonbildung, sondern es trat sehr bald Verschmierung ein.

Die Kondensation mit Phenylhydrazin gab nur beim Phenacyldibenzylamin $C_6H_5.CO.CH_2.N<\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\CH_2.C_6H_5\end{matrix}$ also einem Aminoketon mit zwei gleichen Substituenten, die beiden Isomeren, während bei verschieden disubstituierten $C_6H_5.CO.CH_2.N<\begin{matrix}C_6H_5\\R\end{matrix}$, oder monosubstituierten Verbindungen $C_6H_5.CO.CH_2.N<\begin{matrix}R\\H\end{matrix}$ überhaupt nur ein Hydrazon isoliert, jedenfalls das

Entstehen zweier isomeren Verbindungen nicht nachgewiesen werden konnte.

Beim Phenylhydrazon des Phenacyldibenzylamins konnten also zwei isomere Verbindungen isoliert werden, und es gelang mir auch, die niedriger schmelzende, labile Form in die stabile, höher schmelzende überzuführen, indem bei Gegenwart von Salzsäure nur ein salzsaures Salz und zwar das der hoch schmelzenden Form entsteht.

Diese Umlagerung der Isomeren durch Wasserstoff-Ion gibt vielleicht eine Erklärung, warum bei der Kondensation im allgemeinen blos eine Hydrazonform entsteht. Wie erwähnt, ist man auf das Arbeiten in essigsaurer Lösung, also auf die Gegenwart von Wasserstoff-Ion, angewiesen, so dass es möglich erscheint, dass bereits bei der Bildung des Hydrazons eine Umlagerung der labilen Form in die stabile unter dem Einfluss von Wasserstoff-Ion sich vollzieht.

Beim Phenacylphenylmethylamin

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . N{<}\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}$$

wurde ein kristallisiertes Hydrazon, beim Phenacylphenyläthylamin

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . N{<}\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5,\end{matrix}$$

nur Öl erhalten.

Weitaus die meisten Versuche stellte ich mit monosubstituierten Aminoketonen an, weil man annehmen darf, dass deren syn-Hydrazone zu Ringbildungen durch irgend welche Vereinigung der beiden Imidgruppen

$$\begin{matrix}C_6H_5 . C . CH_2 . NHR\\\|\\N . NHR\end{matrix}$$

befähigt sein werden, während die Konfiguration der stereoisomeren Form

$$C_6H_5.C.CH_2.NHR$$
$$\|$$
$$RHN.N$$

den gedachten Ringkondensationen nicht günstig erscheint. — Ich habe nun in den Aminoketonen der allgemeinen Formel

$$C_6H_5.CO.CH_2.N<\begin{matrix}R\\H\end{matrix}$$

R durch die verschiedensten aliphatischen und aromatischen Substituenten ersetzt. Von aliphatischen Substituenten wurden Methyl- und Benzylderivat berücksichtigt, während als aromatische Phenyl-, Tolyl-, sowie o-, m- und p-substituierte Phenylderivate herangezogen wurden. Im Verhalten dieser Verbindungen konnten irgend welche grösseren Verschiedenheiten, die auf einen sterischen Einfluss des Substituenten hinweisen würden, nicht gefunden werden. Es wäre dies um so weniger auffällig gewesen, als Busch und Achterfeldt[1]) die für die Beurteilung der sterischen Konfiguration wichtige Tatsache fanden, dass bei Glyoxylsäurehydrazonen Substitution im Benzolkern des Hydrazins von wesentlichem Einfluss auf die Bildung der einen oder anderen Form ist.

Trotz der ziemlich beträchtlichen Zahl der im Laufe der Untersuchungen dargestellten Hydrazone der Form

$$C_6H_5.C.CH_2.NHR$$
$$\|$$
$$N.NH.C_6H_5$$

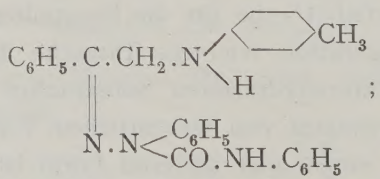
konnte bisher das Auftreten von Isomerie leider nicht mit Sicherheit konstatiert werden, nur in einem Falle,

---

1) Dissertation von F. Achterfeldt, Erlangen, 1908.

nämlich beim Phenacylpseudocumidin erhielt ich, allerdings in schlechter Ausbeute und nicht in allen Fällen zwei Verbindungen, in denen isomere Hydrazone vorliegen dürften. — Die Phenylhydrazone bilden im allgemeinen gelbliche Kristalle, die unzersetzt zu einem gelben Öl zusammenschmelzen; nur einige wenige Hydrazone fielen ölig an. Die von mir dargestellten Hydrazone, meist Nädelchen, sind in Alkohol ziemlich löslich, gehen sehr leicht in Benzol oder Chloroform und können aus solchen Lösungen nur durch Verdunstenlassen des Lösungsmittels wieder erhalten werden. Mit nitroser Schwefelsäure geben sie eine intensive beständige Blaufärbung.

Bezüglich der chemischen Eigenschaften, die ich insbesondere an dem Phenylhydrazon des Phenacyl-p-toluidins studierte, ergab sich, dass basische Körper vorliegen, die mit Phenylisocyanat Additionsprodukte geben, und dass die Addition an dem Aminwasserstoff des Phenylhydrazins erfolgt:



denn mit nitrithaltiger Schwefelsäure entstand keine Blaufärbung mehr. Mit Benzoylchlorid war labiler Wasserstoff nachweisbar und salpetrige Säure gab ein Nitrosamin, so dass also der Nachweis der sekundären Amingruppe erbracht ist.

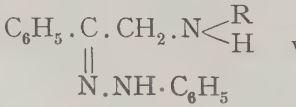
Alle Hydrazone von monosubstituierten Aminoketonen besitzen die merkwürdige Eigenschaft, sich in andere Verbindungen umzuwandeln. Lässt man nämlich alkoholische Lösungen oder Suspensionen der

Hydrazone ein paar Tage stehen, oder kocht man alkoholische Lösungen wenige Minuten unter Zusatz einiger ccm Eisessig, so erhält man an Stelle der gelben Kristalle weisse zurück, die meist fein verfilzte Nadeln bilden. Beim Hydrazon des Phenacyl-p-toluidins scheint sich die fragliche Verbindung besonders leicht zu bilden, denn sie fand sich meist schon gleich in der Mutterlauge des Hydrazons vor. Auch in den Fällen, wo ich das Hydrazon nicht kristallisiert erhalten konnte, wandelte sich das zunächst anfallende Öl unter den genannten Bedingungen in farblose Kristalle um. Die neuen Verbindungen sind beständige Körper, schwerer löslich als die entsprechenden Hydrazone und schmelzen meist wenige Grade höher als diese, so dass ich zunächst die Vermutung hegte, es handle sich um die stabilen Formen der Hydrazone. Gegen diese Annahme sprach aber schon der Umstand, dass die weissen Kristalle nicht die typische Hydrazonreaktion (Blaufärbung mit nitroser Schwefelsäure) gaben, und andererseits auch die Analysen abweichende Zahlen lieferten. Doch legte die Bestimmung des Molekulargewichtes dar, dass weder grössere Abspaltungen aus dem Molekül erfolgt noch etwa zwei Moleküle zusammengetreten sein können; die Analysen deuten darauf hin, dass die Molekel der fraglichen Verbindung 2 Atome Wasserstoff weniger enthält als das Hydrazon. Zu berücksichtigen ist, dass die Ausbeute an der zweiten Verbindung meist eine sehr schlechte ist (ca. 15%), und dass die intensiv gefärbte Mutterlauge mit Wasser viel ölige Abscheidungen gibt, die Phenylhydrazin enthalten (Fehlingsche Lösung wird reduziert), zum grossen Teil aber aus Aminoketon bestehen. Dies legt die Ver-

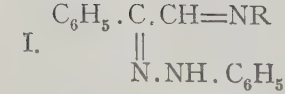
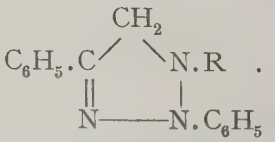
mutung nahe, dass zwei Moleküle des Phenylhydrazons so mit einander reagieren, dass das eine Molekül 2 Atome Wasserstoff verliert, die von einem zweiten Molekül aufgenommen werden und eine tiefgreifende Veränderung desselben bewirken; die kristallisiert erhaltene Verbindung stellt den um 2 Atome Wasserstoff ärmeren Körper dar.

Oxydationsversuche, bei den gelben Kristallen (Hydrazon) mit verschiedenen Oxydationsmitteln angestellt, hatten bei Chromsäure insofern einen Erfolg, als hier — beim Arbeiten in der Kälte — die farblose Verbindung in besserer Ausbeute (bis zu 40 %) entstand, ein Zeichen dafür, dass es sich beim Übergang des gelben in den weissen Körper tatsächlich um einen Oxydationsvorgang handelt. Wahrscheinlich lässt sich durch geeignete Änderung der Bedingungen eine noch bessere Ausbeute erhalten, da es sich herausstellte, dass auch der weisse Körper nicht völlig unempfindlich gegen Chromsäure ist.

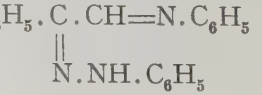
Der Austritt von Wasserstoff ist nun auf zweierlei Weise denkbar. Aus



wird

I.  oder II. 

Für die Formel I suchte ich beim Phenylderivat einen Anhaltspunkt zu finden, indem aus



durch Schwefelsäure Anilin abzuspalten sein musste; doch konnte dafür kein positiver Beweis erbracht werden, insofern nämlich schon das Aminoketon selbst, mit Schwefelsäure gekocht, Anilin lieferte, so dass also auch hier hydrolytische Spaltung eintreten kann.

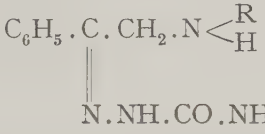
Die Formel II wird wahrscheinlich dadurch, dass der Körper vollkommen farblos ist, und man keinesfalls annehmen kann, dass durch Eintritt der Benzylidenbindung in die Molekel die gelbe Farbe des Hydrazons abgeschwächt werden oder gar verschwinden sollte. Ferner entsteht mit Phenylisocyanat kein Additionsprodukt, und mit Benzoylchlorid oder mit salpetriger Säure ist labiler Wasserstoff nicht nachzuweisen.

Weiter konnte ich die analogen Verbindungen nur bei den Hydrazonen von monosubstituierten Aminoketonen erhalten, nicht aber bei den Hydrazonen der disubstituierten Aminoketone, weil eben bei letzteren kein verfügbarer Wasserstoff mehr vorhanden ist. Von grosser Wichtigkeit wird es schliesslich sein, festzustellen, wie sich die Verbindung gegen Wasserstoff verhält, und ich bin gegenwärtig noch mit Versuchen nach dieser Richtung hin beschäftigt.

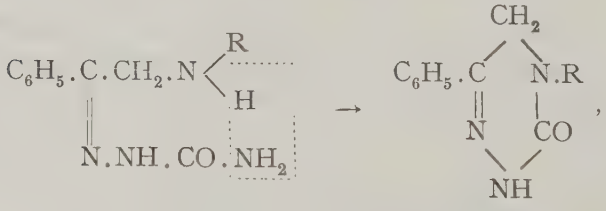
Die Einwirkung von Semicarbazid auf Aminoketone führte ich bei fast allen oben angegebenen Aminoketonderivaten durch und liess die Kondensation auch hier in der Kälte bei Gegenwart freier Essigsäure vor sich gehen. Beim einfachsten Derivat, dem Phenacylanilid kondensierte ich ausserdem mit Thiosemicarbazid, doch unterschied sich dasselbe in seiner Wirkungsweise nicht vom einfachen Semicarbazid, weshalb ich von weiteren Versuchen damit absah.

Bei Einwirkung von Semicarbazid auf einfach

substituierte Aminoketone erhielt ich stets nur eine Verbindung, die man nach ihrem Verhalten wohl als syn-Form ansprechen darf:



Die Verbindungen werden weder durch Alkali noch durch Säure verändert. Beim Schmelzpunkt, der im Allgemeinen wesentlich höher als der der entsprechenden Phenylhydrazone liegt, entwickeln alle Semicarbazone Gas. Ich konnte nachweisen, dass hierbei unter Austritt von Ammoniak Ringbildung eintritt und in guter Ausbeute Triazinderivate entstehen. Es ist dies ein neuer Weg, um zu Tetrahydrotriazinen zu gelangen. Der Prozess vollzieht sich folgendermassen:



es resultieren also 1, 2, 4 Tetrahydrotriazine.

Bei Einwirkung von Semicarbazid auf disubstituierte Aminoketone entstanden beim Phenacylphenyläthylamin die beiden gesuchten Isomeren neben einander, doch ergab sich hier eine gewisse Schwierigkeit in der Trennung der beiden, da sie nur sehr geringe Unterschiede in ihren Löslichkeitsverhältnissen zeigen. Nach zahlreichen Versuchen hatte ich wenigstens so viel Material von beiden Verbindungen, dass ich sie durch die Analyse als Isomere identifizieren konnte.

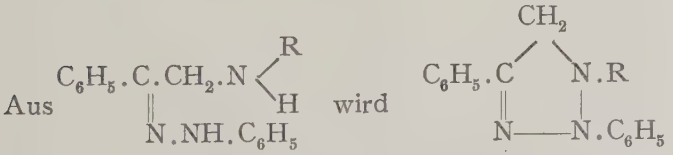
Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt scheint tiefgreifende Zersetzung und Spaltung zu erfolgen, wenigstens konnte ich nur ölige Produkte, keine Triazinverbindungen isolieren.

Das Ergebnis der vorliegenden Versuche lässt sich folgendermassen zusammenfassen:

1) In der Reihe der Aminoketone können normale Phenylhydrazone erhalten werden, wenn man Phenylhydrazin in der Kälte bei Gegenwart von Essigsäure zur Einwirkung bringt.

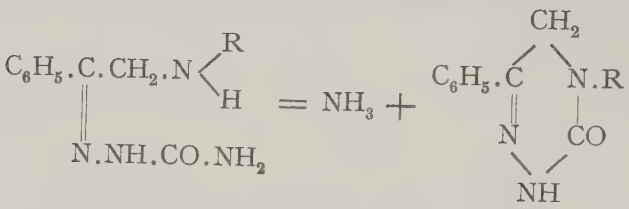
2) Stereoisomere konnten einwandfrei nur beim Phenacyldibenzylamin erhalten werden; die labile Form liess sich durch Salzsäure in die stabile Form überführen.

3) Bei langem Liegen in Alkohol oder Kochen mit Alkohol und Eisessig entstehen aus den gelblichen Phenylhydrazonen farblose Verbindungen, in denen nach dem Ergebnis der bisherigen Versuche Triazolverbindungen vorliegen:



4) In gleicher Weise wie die Phenylhydrazone entstehen die Semicarbazone. Isomere konnten hier nur beim Phenacylphenyläthylamin isoliert werden. Die Semicarbazone monosubstituierter Amino-

ketone spalten beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Ammoniak ab und gehen in Triazinderivate über.



Praktischer Teil.

Da die Aminoketone selbst, wie auch ihre Hydrazone, ziemlich empfindliche Körper darstellen, so nahm ich die Kondensation mit Hydrazin mit nie mehr als 4 gr Aminoketon vor, während ich zur Darstellung der letzteren selbst von höchstens 10 gr ω-Bromacetophenon ausging.

Darstellung von Phenacylmethylamin.

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . N{<}^{CH_3}_{H}$$

Im Allgemeinen wurde nach H. Rumpel[1]) gearbeitet. Zu einer möglichst konzentrierten Lösung von 1 Mol. ω-Phenacylbromid wurde unter Eiswasserkühlung nach und nach reichlich mehr als 1 Mol. Methylamin (in 33 % alkohol. Lösung) gegeben. Die Lösung wurde unter Erwärmung sehr bald tiefbraun, doch schieden sich auch nach mehrstündigem Stehen wesentliche Mengen von Kristallen nicht ab. War das Bromid in viel Alkohol gelöst worden, so musste erst eingeengt werden, sonst gab ich direkt zur Reaktionsflüssigkeit Äther zu, in dem das entstandene bromwasserstoffsaure Salz äusserst schwer löslich ist. Das Umkristallisieren geschah in der Weise, dass das Rohprodukt in möglichst wenig Alkohol gelöst

1) Arch. d. Pharm. 237. 237.

wurde; durch Äther wurde dann reines bromwasserstoffsaures Phenacylmethylamin, das bei 195° erweicht und bei 201° schmilzt, herausgedrückt. Die Ausbeute an farblosen, schön ausgebildeten Blättchen, die leicht löslich in Alkohol und Wasser sind, betrug nur etwa 60 % der Theorie.

Ein Versuch, die Base selbst zu erhalten, war erfolglos: Das bromwasserstoffsaure Salz wurde mit Natronlauge neutralisiert, wobei eine weisse Trübung entstand; nach und nach schied sich gelbliches Öl ab, das ich aber nicht kristallisiert erhalten konnte.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenacylmethylamin.

1 Mol. bromwasserstoffsaures Phenacylmethylamin, in Alkohol suspendiert, wurde mit reichlich 1 Mol. Natriumacetat und ebensoviel essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich nach und nach braun und wurde klar. Nach längerem Stehenlassen wurde zur Hydrazonabscheidung Wasser zugegeben, doch hatte dies nur Absonderung von viel Öl zur Folge. Letzteres war von rotgelber Farbe und gab intensive, recht beständige Blaufärbung mit nitroser Schwefelsäure, war also ein Phenylhydrazon des Phenacylmethylamins. In Alkohol löste sich das Öl leicht, schied sich aber daraus wieder ölig ab; auch aus einer Lösung in Benzol kam fast ausschliesslich Öl, daneben minimale, zu rotbraunen Drusen vereinigte Nädelchen.

Einwirkung von Semicarbazid auf Phenacylmethylamin.

Es wurde 1 Mol. bromwasserstoffsaures Phenacylmethylamin mit der entsprechenden Menge Natrium-

acetat und reichlich 1 Mol. essigsaurem Semicarbazid in Alkohol aufgeschüttelt. Nach 12stündigem Stehen schieden sich durch Wasser sehr wenig weisse haarfeine Nadeln ab, die Halogenreaktion gaben und erst bei 232° unter Gasentwicklung schmolzen. (Vielleicht das HBr-Salz des Semicarbazons!) Die Mutterlauge stark eingeengt, gab gelbliche Kristalle, die ebenfalls bei 230° ca. unter Zersetzung schmolzen. Im Filtrat dieser letzteren befand sich eine sehr starke Base, denn blos mit Natronlauge, nicht mit Ammoniak erfolgte eine Trübung. Die alkalische Flüssigkeit wurde mit Äther extrahiert, der Äther mit Ätzkali resp. Kaliumkarbonat getrocknet (dabei schieden sich auf diesen braune Verschmierungen ab), doch war es nicht möglich, das im Äther gelöste Öl in kristallisierter Form zu erhalten.

Darstellung von Phenacylbenzylamin.

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . N{<}\begin{matrix}CH_2 . C_6H_5\\H\end{matrix}$$

Das bereits bekannte bromwasserstoffsaure Salz stellte ich folgendermassen dar, wobei ich mich nicht strikte an die Literatur-Angaben[1]) hielt: Eine ziemlich konzentrierte alkoholische Lösung von 1 Mol. ω-Phenacylbromid wurde mit mehr als 1 Mol. Benzylamin unter Kühlung gemischt. Die Flüssigkeit wurde bald braunschwarz, doch schieden sich keine Kristalle ab; durch Äther wurde dann nach ca. 5 Stunden bromwasserstoffsaures Phenacylbenzylamin herausgedrückt. Nach Umkristallisieren aus Alkohol-Äther bildete der Körper farblose Blättchen (liess ich lang-

1) Mason, Winder, Journal of the chemical society 63, 1360.

sam herauskommen, so erhielt ich lange Nadeln) vom Smp. 201°, die in kaltem Wasser schwer löslich waren, somit die gewünschte Verbindung darstellten. Die Ausbeute war eine recht schlechte; ich konnte bei aller Vorsicht höchstens 45% der theoretischen Ausbeute erhalten.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenacylbenzylamin.

Zu einer alkoholischen Suspension von 1 Mol. bromwasserstoffsaurem Phenacylbenzylamin und Natriumacetat wurde in der Kälte reichlich 1 Mol. essigsaures Phenylhydrazin gegeben. Nach und nach erfolgte Lösung, und schon nach 1 Stunde trat mit nitroser Schwefelsäure intensive Hydrazonreaktion ein. Auf Zusatz von Wasser kamen über Nacht in geringer Menge gelbe Kristalle, daneben bei einem Versuch wenig lange farblose Nadeln, die wohl als bromwasserstoffsaures Phenacylbenzylamin zu betrachten waren, da sie ebenso wie letzteres in Benzol sehr schwer löslich waren. Die gelben Kristalle bildeten nach dem ersten Umkristallisieren aus Alkohol intensiv gelbe, zu Drusen vereinigte derbe Täfelchen vom Smp. 73°, nochmals umkristallisiert zeigten sie einen konstanten Smp. 76°, bildeten aber jetzt stark gelbe nadelförmige Blättchen. In Benzol und Chloroform ist die Verbindung äusserst leicht löslich und geht auch leicht in Alkohol und Äther. Mit nitrithaltiger Schwefelsäure trat intensive Bläuung auf, und bei der Stickstoffbestimmung erwies sich die Verbindung als das normale Hydrazon.

Auffällig ist die intensive Farbe, denn Alphyl-Hydrazone (und zu diesen ist das Benzylderivat zu rechnen) sind im allgemeinen kaum gefärbt.

Es gaben 0,1434 gr Substanz bei 17° und 742 mm 17,3 ccm Stickstoff.

$C_{21}H_{21}N_3$. Berechnet: 13,36 % N
Gefunden: 13,59 % N

$$C_6H_5 . C(=N . NH . C_6H_5) . CH_2 . N{<}^{H}_{CH_2 . C_6H_5}$$

Wurde das Hydrazon in alkoholischer Lösung mit Eisessig aufgekocht, so färbte sich die Lösung intensiv gelb, und nach einigem Stehen schieden sich Kristalle ab, die aus Alkohol umkristallisiert gelbliche, an den Enden zugespitzte Säulen von einem Smp. 176° bildeten; mit nitroser Schwefelsäure entstand eine unbeständige Blaufärbung (rot fluoreszierend). Nach den Erfahrungen, die sich insbesondere beim Toluidinderivat später beschrieben finden, ist der Körper auf Grund seiner Eigenschaften und seines Verhaltens als die vermutliche Triazolverbindung zu betrachten.

Darstellung von Phenacylanilid.

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . N{<}^{H}_{C_6H_5}$$

Die Darstellung erfolgte nach A. Bischler [1]) durch Vermischen zweier alkoholischen Lösungen von 1 Mol. ω-Bromacetophenon mit 2 Mol. Anilin. War die alkoholische Lösung des Bromacetophenons zu konzentriert, so trat sehr leicht Verschmierung ein. Der Schmelzpunkt der schwach gelben, feinen Nadeln lag zuerst bei 93°, wie ihn auch Bischler angibt; doch zeigte sich, dass der Schmelzpunkt auf 98—99° hinaufgeht, wenn man noch ein paarmal aus Alkohol

1) Ber. 25. 2865.

umkristallisiert. Die alkoholische Lösung des Präparates färbt sich beim Kochen rot. Die Ausbeute wird von Bischler als quantitativ angegeben; ich konnte aber beim Reinprodukt höchstens auf 75 % kommen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenacylanilid.

Zahn[1]) hatte schon diesbezügliche Versuche angestellt, aber »stets mehr oder weniger gelbbraune Öltropfen erhalten, selten minimale Mengen kristallinischer Substanz«. Ich versuchte Hydrazone auf folgende Weise zu erhalten:

A. In Eisessig.

Zu 1 Mol. Phenacylanilid, in Eisessig in der Wärme gelöst, wurde reichlich 1 Mol. Phenylhydrazin gegeben, wobei eine nach und nach dunkler werdende rotbraune Flüssigkeit resultierte, in der indes keine Kristallabscheidung erfolgte. Nach Zusatz von wenig Wasser schied sich ein dunkles Öl ab, das keine typische Hydrazonreaktion gab.

B. In Alkohol.

Mehr Erfolg hatten Versuche, bei denen in alkoholischer, schwach essigsaurer Lösung gearbeitet wurde. Ich suspendierte 1 Mol. des Aminoketons in ziemlich viel Alkohol und gab reichlich 1 Mol. essigsaures Phenylhydrazin zu. Es entstand eine klare Lösung, aus der sich nach Wasserzusatz reichlich Öl abschied, das intensive, lang beständige Hydrazonreaktion gab. Das Öl löste ich möglichst rasch in nicht zu wenig Alkohol, erhielt aber, abgesehen von minimal wenig

1) Dissertation von R. Zahn, Erlangen 1909. S. 57.

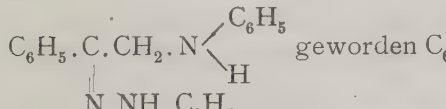
gelben kleinen Nadeln, nur Öl; auch in Äther-Alkohol gelöst, lieferte es keine Kristalle. Nach ca. 2 Tagen wurde das Öl nochmals in viel Alkohol gelöst, und jetzt kamen, allerdings in schlechter Ausbeute, weisse verfilzte Nadeln heraus, die Seidenglanz zeigten, mit nitroser Säure aber eine unbeständige, bald nach rot gehende Blaufärbung gaben; der Smp. lag bei 136,5°. Die Nadeln waren sehr schwer in Alkohol löslich, leichter in heissem Ligroin, Petroläther oder Äther und sehr leicht in Benzol und Chloroform.

Die Stickstoff-Analyse ergab, dass nicht mehr das Hydrazon vorlag, was übrigens auch daraus schon hervorging, dass die Kristalle beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Eisessig unverändert blieben.

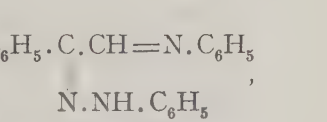
Es gaben 0,1474 gr Substanz bei 17° und 727 mm 17,9 ccm Stickstoff.

$C_{20}H_{19}N_3$. Berechnet: 13,98% N
Gefunden: 13,40% N

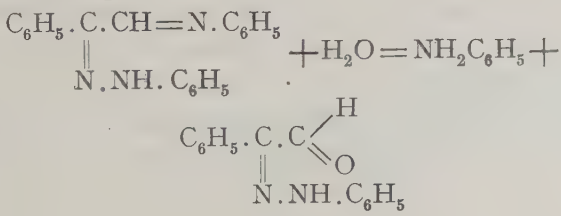
Da ich anfänglich vermutete, dass in den Umwandlungsprodukten der Hydrazone Benzylidenverbindungen vorliegen, so stellte ich folgenden Versuch an: Im vorliegenden Falle wäre aus



geworden



und es musste die neue Verbindung beim Kochen mit Schwefelsäure Anilin abspalten, im Sinne folgender Gleichung:



Tatsächlich geschah dies auch, doch zeigte sich, dass auch schon Phenacylanilid allein diese Hydrolyse erleidet; mithin ist durch diesen Versuch kein Beweis für oder gegen die angegebene Formel erbracht. (Über die vermutliche Zusammensetzung der Verbindung finden sich beim Toluidinderivat nähere Ausführungen.)

Einwirkung von Semicarbazid auf Phenacylanilid.

Durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad hatte Zahn 1 Mol. Phenacylanilid mit 1 Mol. essigsaurem Semicarbazid in Reaktion bringen können und dabei einen »gelben Körper erhalten, der unter Gasentwicklung sich bei 159° zersetzte«. Ich konnte diese Verbindung zunächst nicht erhalten, obwohl ich anderthalb Stunden auf dem Wasserbad, später sogar zwei Stunden in der Wasserbadbombe erhitzte; stets erhielt ich unverändertes Phenacylanilid zurück. Bei anderen Versuchen erhitzte ich ein trocknes Gemenge von Phenacylanilid und Semicarbazid zwei Stunden auf dem Wasserbad und zog die erhaltene Schmelze mit Alkohol aus; ich konnte indes nicht einwandfrei nachweisen, dass eine Kondensation eingetreten war.

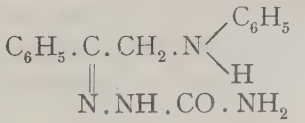
Erfolg hatte ich erst, als ich auf 1 Mol. Phenacylanilid reichlich 1 Mol. essigsaures Semicarbazid anwendete und in essigsaurer Lösung arbeitete. Und zwar zeigte sich, dass sowohl in der Wärme wie auch in der Kälte die gewünschte Einwirkung erfolgte; notwendig war jedoch alkoholische Lösung, denn bei einer Probe, die in Eisessig angestellt wurde, konnte nach zehnstündigem Stehen unter öfterem Umschütteln keine Reaktion beobachtet werden. — Es wurde also 1 Mol. Phenacylanilid mit reichlich 1 Mol. essig-

saurem Semicarbazid in alkoholisch-essigsaurer Lösung entweder eine halbe Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbad erhitzt oder einige Stunden auf die Schüttelmaschine gegeben oder auch 40 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen gelassen, wobei sich bereits nach mehreren Stunden weisse Nadeln zeigten, somit die Reaktion eingesetzt hatte.

Nach beendeter Einwirkung wurde abgesaugt, und es stellte sich heraus, dass in der Kälte 95 % der berechneten Menge an Semicarbazon entstanden war. Der Körper bildete sehr fein verfilzte Nadeln von einem Smp. 170° (unter Zersetzung), die beim Verreiben äusserst elektrisch waren. Sie waren sehr schwer löslich in heissem Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und Ligroin, etwas löslicher in Xylol, Aceton und Essigester, ziemlich leicht löslich in heissem Chloroform. Löslich waren sie ferner in nicht zu verdünnter wässeriger Salzsäure. Die Kristalle aus Xylol, Aceton und Chloroform waren nur mehr wenig elektrisch und bildeten gut ausgebildete Nadeln. Sie besassen schwach basische Eigenschaften, indem ihr salzsaures Salz aus ätherischer Lösung durch alkoholische Salzsäure leicht herausgedrückt werden konnte und dann mit viel Wasser dissoziierte. Eine Stickstoff-Analyse ergab, dass tatsächlich ein Semicarbazon des Phenacylanilids vorlag.

Es gaben 0,1681 gr Substanz bei 20° und 734 mm 31,8 ccm Stickstoff.

$C_{15}H_{16}ON_4$. Berechnet: 20,94 % N
Gefunden: 20,78 % N



Versuche mit dem Semicarbazon des Phenacylanilids.

A. Alkoholische Salzsäure.

Aus Chloroform umkristallisiertes Semicarbazon wurde in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure versetzt. Auf Zusatz von Äther kamen sehr langsam farblose Kristalle heraus, die sich wie erstarrte Öltropfen ansahen und nicht ganz scharf bei 230° unter Gasentwicklung und Rotfärbung schmolzen. In Alkohol waren die Kristalle sehr schwer löslich, löslich dagegen in salzsäurehaltigem Wasser beim Erwärmen. Aus dieser Lösung fielen durch wenig Ammoniak weisse Nadeln aus, die bei 170—171° schmolzen. Das Semicarbazon war also beständig gegen Salzsäure.

B. Alkoholisches Alkali.

Es wurde das Semicarbazon mit 10 % alkoholischer Kali- bzw. Natronlauge bis zu zehn Minuten unter Rückfluss auf dem Wasserbad gekocht. Auf Wasserzusatz kamen aus der Lösung in fast quantitativer Menge fein verfilzte Nadeln heraus, die bei 172° unter Gasentwicklung schmolzen. Es war also durch alkoholische Alkalilauge keine Veränderung hervorgerufen worden.

C. Erhitzen über den Schmelzpunkt.

Im Schwefelsäure-Bad wurde — am vorteilhaftesten — auf 200° etwa 5 Minuten lang erhitzt: Es entstand eine ziemlich lebhafte Entwicklung von Gas, das in Barytwasser keine Trübung verursachte, wohl aber Curcumapapier intensiv bräunte und auch am Geruch als Ammoniak zu erkennen war; daneben

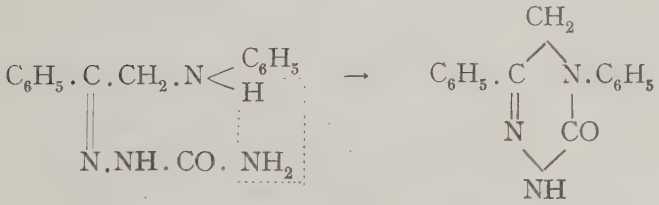
entstand wenig Isonitril. Die erstarrte grünliche Masse wurde in Alkohol gelöst; aus der Lösung kamen derbe nadelförmig zugespitzte Blättchen, die in ganz reinem Zustand farblos, meist aber schwach bräunlich gefärbt waren und bei 181° unter Zersetzung schmolzen. Die Kristalle zeigten keine sauren Eigenschaften — sie waren unlöslich in wässeriger wie in alkoholischer Natronlauge —, dagegen schwach basische, indem mit konz. Salzsäure Lösung erfolgte. Sie waren leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol, ziemlich schwer in Äther und sehr schwer in Gasolin.

Es lag nahe, dass durch das Erhitzen auf 200° aus dem Semicarbazon unter Ringkondensation ein Triazinderivat entstanden war, und die Analyse ergab die Richtigkeit dieser Vermutung.

Es gaben nämlich 0,1594 gr Substanz bei 18,5° und 740 mm 23,8 ccm Stickstoff.

$C_{15}H_{13}ON_3$. Berechnet: 16,77% N
Gefunden: 16,67% N

Es war also entstanden aus



d. h. ein Derivat des 1,2,4 Tetrahydrotriazins.

Wir haben also hier eine neue Methode, um zu Tetrahydrotriazinen zu gelangen, und zwar erhielt ich an Reinprodukt ca. 70% der berechneten Ausbeute.

Einwirkung von Thiosemicarbazid auf Phenacylanilid.

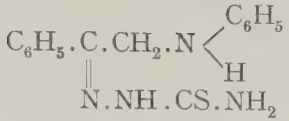
1 Mol. Phenacylanilid, in Alkohol suspendiert, wurde mit reichlich 1 Mol. Thiosemicarbazid und etwas Essigsäure 24 Stunden unter möglichst häufigem Umschütteln stehen gelassen. Die Mischung war schon bald zu einem Kristallbrei erstarrt, von dem nach dem Absaugen ein Teil beim Schütteln mit kaltem Benzol in Lösung ging, während ein anderer dabei unlöslich zurückblieb.

Die in Benzol leicht löslichen Kristalle bildeten, aus Alkohol umkristallisiert, gelbliche Nadeln von einem Smp. 101—102°, und eine Stickstoffbestimmung, bei der statt der berechneten 6,63 % N 6,65 % N gefunden wurden, sowie die Löslichkeitsverhältnisse stellten fest, dass die Nadeln aus unverändertem Phenacylanilid bestanden. Es konnte dann aus der Mutterlauge auch noch unverändertes Thiosemicarbazid isoliert werden.

Die in kaltem Benzol unlöslichen Kristalle wurden aus heissem Benzol und dann aus Alkohol umkristallisiert, wodurch schliesslich sehr schön ausgebildete farblose Blätter vom Smp. 167° (unter Gasentwicklung) resultierten. Dieselben lösten sich beim Erwärmen leicht in Chloroform; in Alkohol und Benzol waren sie schwer, und in Äther oder Gasolin sehr schwer löslich. Die Analyse identifizierte den Körper als das Thiosemicarbazon des Phenacylanilids.

Es gaben 0,1539 gr Substanz bei 24° und 738 mm 28 ccm Stickstoff.

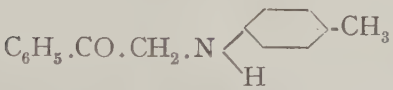
$C_{15}H_{16}SN_4$. Berechnet: 19,76 % N
Gefunden: 19,70 % N



Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wurde intensive Ammoniakentwicklung bemerkt, die auf Bildung eines Tetrahydrotriazinringes schliessen lässt.

Bei Versuchen, die in der Wärme angestellt wurden, und bei denen bis zu einer Stunde unter Rückfluss gekocht wurde, konnte auch nur, neben nicht umgewandeltem Phenacylanilid, die Verbindung vom Smp. 167° isoliert werden.

Darstellung von Phenacyl-p-toluidin.



Die Darstellung erfolgte nach Eug. Lellmann und A. Donner[1]) »durch Vermischen kalt gesättigter alkoholischer Lösungen von 2 Mol. p-Toluidin und 1 Mol. ω-Bromacetophenon«. Zur Reinigung wurde aus Alkohol umkristallisiert; die Ausbeute an Reinprodukt betrug etwa 80 % der Theorie. Der Schmelzpunkt wurde stets bei 132° gefunden statt des in der Literatur angegebenen von 134°.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenacyl-p-toluidin.

Ein Versuch, bei dem 1 Mol. Phenacyl-p-toluidin in Alkohol mit Phenylhydrazin und etwas Essigsäure 15 Minuten unter Rückfluss erwärmt wurde, ergab,

1) Ber. 23. 167.

dass das auf Wasserzusatz abgeschiedene zähe Öl keine Hydrazonreaktion zeigte, vielmehr sich mit nitroser Schwefelsäure rotbraun färbte. Es wurde deshalb die Einwirkung in der Kälte versucht. Nach häufigem Umschütteln der alkoholischen Suspension von gleichviel Molekülen Phenacyl-p-toluidin und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung gab die Flüssigkeit schon nach einer Stunde Hydrazonreaktion, und nach sechs Stunden konnte eine Kristallmenge abgesaugt werden, die einer Ausbeute von 85% an Phenylhydrazon entsprach. Liess ich die Einwirkung auf der Schüttelmaschine vor sich gehen, so war meist schon nach zwei Stunden völlige Umwandlung erfolgt. Die Kristalle bildeten ganz schwach gelbliche Nädelchen vom Smp. 147° und waren sehr leicht löslich in Benzol und Äther, löslich in warmem Gasolin und in Alkohol. Auch in Eisessig war das Phenylhydrazon beim Kochen sehr leicht löslich: Es entstand eine tiefrotbraune Lösung, aus der Wasserzusatz reichlich gelbe Verschmierungen abschied. Leider gelang es nicht, ein kristallisiertes Produkt zu erhalten. Löslich war das Hydrazon schliesslich auch in warmer konz. Salzsäure, deren Dampf eine Rotfärbung der Kristalle verursachte.

Wurden zu einer alkoholischen Lösung ein paar Tropfen alkoholischer Salzsäure gegeben, so färbte sich die Lösung intensiv rot. Wurde zu derselben sofort Natriumacetatlösung zugegeben, so hatte dies die Zersetzung des entstandenen salzsauren Salzes unter Bildung der unten geschilderten weissen Nadeln zur Folge; die Mutterlauge blieb rot. Erfolgte die Zugabe von essigsaurem Natrium aber erst nach 12 Stunden z. B., so entstand eine gelbe Flüssigkeit, aus der Blättchen von

Phenacyl-p-toluidin isoliert werden konnten; auch enthielt sie Phenylhydrazin, denn Fehlingsche Lösung wurde schon in der Kälte reduziert. Somit spaltet also Salzsäure bei längerer Einwirkung schon in der Kälte das Hydrazon in Aminoketon und Phenylhydrazin; das gleiche bewirkt innerhalb weniger Tage verdünnte Essigsäure.

Durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung konnten die gelben Nadeln vom Smp. 147° als Phenylhydrazon des Phenacyl-p-toluidins identifiziert werden.

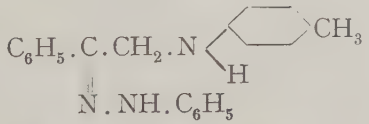
Es gaben 0,1486 gr Substanz bei 19° und 736 mm 17,8 ccm Stickstoff und 0,1344 gr Substanz 0,3911 gr CO_2 und 0,0828 gr H_2O.

$C_{21}H_{21}N_3$.

Berechnet: 13,36% N 79,95% C 6,71% H.
Gefunden: 13,26% N 79,37% C 6,89% H.

Eine Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol) ergab für 0,1176 gr (resp. 0,3167 gr) Substanz 0,091° (resp. 0,280°) Depression.

Berechnetes Mol. Gew.: 315,3.
Gefunden: 323,1 resp. 282,8.

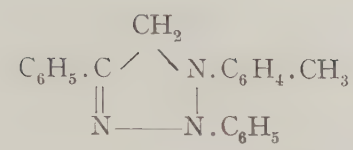


Aus dem Hydrazon entstand hier besonders leicht das farblose Umwandlungsprodukt. Um dieses zu erhalten, genügte es, die alkoholische Lösung des Hydrazons unter Zusatz von wenig Eisessig einige Minuten aufzukochen; ja, sehr häufig fanden sich schon in der Mutterlauge des Hydrazons weisse Kristalle. Beim Kochen des Hydrazons unter Eisessig-Zusatz färbt sich die alkoholische Lösung intensiv rotbraun,

und beim Erkalten scheiden sich etwa 15% der aufgelösten Hydrazonmenge in Form weisser haarfeiner Nadeln aus, die grosse Drusen bilden und fast wie Asbest verfilzt sind. Die Mutterlauge, in der mit Wasser keine Abscheidung mehr erfolgt, alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert, liefert ein gelbes Öl, das Fehlingsche Lösung schon in der Kälte reduziert, also offenbar Phenylhydrazin enthält, und in dem sehr viel p-Toluidin enthalten ist. Letzteres ist schon am Geruch kenntlich und kann auch durch die Bildung eines Oxyazofarbstoffes (mit β-Naphtol z. B.) nachgewiesen werden. Die weissen Nadeln schmelzen bei 152°, sind ziemlich beständig, nicht mehr basisch und in allen Solventien schwerer löslich als das Hydrazon; in heissem Alkohol sind sie noch relativ leicht löslich, dagegen in kaltem nur äusserst wenig. Mit nitrithaltiger Schwefelsäure entsteht nach einiger Zeit eine intensive Rotfärbung.

Aus den Analysen und der Molekulargewichtsbestimmung geht hervor, dass der Körper aus dem Hydrazon nur durch geringere Veränderungen hervorgegangen sein kann.

Da, wie erwähnt, die Ausbeute an der Verbindung eine sehr schlechte ist, so ist es möglich, dass beim Kochen unter Eisessig-Zusatz der weitaus grösste Teil des Hydrazons tiefgreifende Zersetzung erleidet, während der kleinere Teil Wasserstoff abgibt. Es wären dann — unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Kohlenwasserstoffbestimmung etc. und der unten beschriebenen Oxydationsversuche mit Chromsäure — die weissen Nadeln das Oxydationsprodukt des Hydrazons, von dem sie sich durch ein minus von 2 Atomen Wasserstoff unterscheiden, und sie würden folgende Konstitution haben:



Bei den Analysen erhielt ich folgende Daten:

Es gaben (I) 0,1501 gr Substanz bei 20° und 741 mm 17,3 ccm Stickstoff.

(II) 0,1435 gr Substanz bei 18° und 726 mm 17,0 ccm Stickstoff.

(III) 0,1423 gr Substanz bei 17° und 728 mm 16,8 ccm Stickstoff und

0,1545 gr Substanz 0,4569 gr CO_2 und 0,0900 gr H_2O.

$C_{21}H_{19}N_3$.

Berechnet:		13,45 % N	80,46 % C	6,11 % H
Gefunden:	(I)	12,79 % N	80,65 % C	6,51 % H
	(II)	13,00 % N		
	(III)	13,05 % N.		

Die Differenz im Stickstoffgehalt rührt offenbar daher, dass die Verbindung sehr schwer verbrennbar ist, denn die gefundenen Werte nähern sich den berechneten um ein wesentliches, wenn die Substanz mit sehr fein verteilten Oxydationsmitteln gemischt war (gefälltes Kupferoxyd bei Analyse II resp. Bleichromat und Kaliumdichromat bei Analyse III).

Die Molekulargewichtsbestimmung (in Benzol) ergab für 0,1613 gr (resp. 0,5140 gr) Substanz 0,146° (resp. 0,412°) Depression.

Berechnetes Mol.-Gew.: 313,2.

Gefunden: 276,1 resp. 311,1.

Für die angegebene Konstitution spricht, dass analoge Verbindungen nur bei monosubstituierten

Aminoketonderivaten erhalten wurden, wo also am Aminoketon noch freier Wasserstoff vorhanden ist. Ferner spricht dafür — wie aus den nachfolgenden Versuchen hervorgeht — dass die Verbindung mit Phenylisocyanat kein Additionsprodukt gibt und in ihr labiler Wasserstoff weder mit Nitrit noch mit Benzoylchlorid nachweisbar ist, während das Hydrazon leicht mit diesen Agentien in Reaktion zu bringen ist.

Einwirkung von Phenylisocyanat.

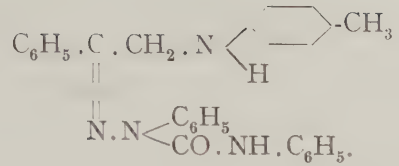
A. Auf das Hydrazon.

Wurde 1 Mol. des Hydrazons trocken oder mit wenig Benzol durchfeuchtet mit 1 Mol. Phenylisocyanat gemischt, so trat keinerlei Erwärmung oder Farbenveränderung ein. Reaktion erfolgte erst, wenn die Mischung einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt wurde. Dann gab die feuchte Masse, in Benzol gelöst und mit Petroläther versetzt, in guter Ausbeute Abscheidung von Kristallen, die aus Benzol-Alkohol wiederholt umkristallisiert, farblose Täfelchen vom Smp. 184° bildeten; sie waren leicht löslich in Äther oder Benzol, schwer löslich in Alkohol.

Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen: Es lieferten 0,1908 gr Substanz bei 18° und 731 mm 21,8 ccm Stickstoff.

$C_{28}H_{26}ON_4$. Berechnet: 12,93 % N
Gefunden: 12,74 % N

Es war also tatsächlich Phenylisocyanat addiert worden, und zwar ist das Cyanat mit dem Aminwasserstoff des Hydrazins zusammengetreten; denn die neue Verbindung gab keine Hydrazonreaktion mehr. Es kommt ihr also folgende Formel zu:



B. Auf die weissen Nadeln Smp. 152°.

Eine Einwirkung konnte nicht erzielt werden. Ich erwärmte die Mischung von je 1 Mol. weisser Nadeln und Cyanat $^1/_4$ Stunde im siedenden Wasserbad, später im Schwefelsäurebad bis auf 180°, erhielt aber nach dem Umkristallisieren aus Alkohol stets wieder die unveränderten weissen Nadeln zurück.

Einwirkung von Benzoylchlorid.

A. Auf das Hydrazon.

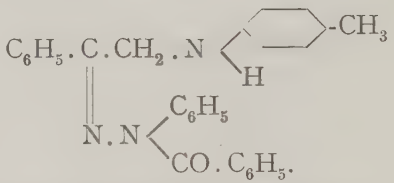
Bei einem ersten Versuch wurde 1 Mol. Hydrazon mit überschüssigem Benzoylchlorid in alkalischer Lösung kräftig durchgeschüttelt. Das erstarrte Reaktionsprodukt gab aber, beim Versuch, es umzukristallisieren, erst nach tagelangem Liegen in Alkohol Kristallabscheidung.

Weitere Versuche führte ich in Pyridin-Lösung aus. Zwar erstarrte die Reaktionsmasse trotz lange fortgesetzten Schüttelns nicht, und das mehr oder weniger gelbe Öl blieb auch in Eis ziemlich dünnflüssig; indessen lieferte es beim Umkristallisieren aus Alkohol weisse rhomboedrische derbe Täfelchen. Diese schmolzen bei 110° und waren in Alkohol und Gasolin löslich, in Benzol, Äther und Chloroform leicht löslich. Die Stickstoffbestimmung identifizierte den Körper als das gewünschte Benzoylderivat.

Es gaben 0,1594 gr Substanz bei 20° und 740 mm 14,3 ccm Stickstoff.

$C_{28}H_{25}ON_3$. Berechnet: 10,04 % N
Gefunden: 9,93 % N

Wenn auch mit nitroser Schwefelsäure eine unbeständige Blaufärbung auftrat, so darf man doch wohl annehmen, dass die Benzoylierung, analog der Einwirkung von Phenylisocyanat, an dem Aminwasserstoff des Hydrazinrestes erfolgt ist und dass dem neuen Körper folgende Formel zukommt:



Ausser dieser Verbindung wurde, namentlich aus den Mutterlaugen, auch Benzoesäure isoliert, erkennbar daran, dass die weissen Nadeln bei 115—117° schmolzen und in Natriumkarbonat löslich waren. Durch Schütteln mit einer wässerigen Sodalösung konnte auch die quantitative Trennung der Benzoesäure vom Benzoylderivat erreicht werden.

B. Auf die weissen Nadeln Smp. 152°.

Die weissen Nadeln gaben, in genau der gleichen Weise wie das Hydrazon behandelt — sie sind in Pyridin schwerer löslich als dieses — ein nicht fest werdendes Öl, das aus Alkohol umkristallisiert wieder die weissen verfilzten Nadeln lieferte.

Einwirkung von Benzolsulfochlorid.

A. Auf das Hydrazon.

Beim kräftigen Durchschütteln einer alkalischen Mischung gleicher Moleküle Hydrazon und Benzolsulfochlo-

rid trat zwar geringe Wärmeentwicklung auf, und das zuerst entstandene Öl erstarrte; das umkristallisierte Einwirkungsprodukt erwies sich jedoch nach Farbe und Schmelzpunkt als nicht angegriffenes Hydrazon.

B. Auf die weissen Nadeln Smp. 152°.

Auch bei diesen konnte ich keine Einwirkung konstatieren und erhielt beim Umkristallisieren lediglich die unveränderte Verbindung zurück.

Einwirkung von Nitrit.

A. Auf das Hydrazon.

Eine alkoholische Suspension von 1 Mol. Hydrazon wurde mit wenig Eisessig und allmählich mit reichlich 1 Mol. Natriumnitrit versetzt. Unter sehr geringer Erwärmung und Gelbfärbung klärte sich die Flüssigkeit; als Wasser zugegeben wurde, schied sich gelbes Öl ab, das die Liebermann'sche Reaktion gab, also eine Nitrosogruppe enthielt. Es geht daraus hervor, dass das Nitrit mit der sekundären Amingruppe des Hydrazons in Reaktion getreten war.

B. Auf die weissen Nadeln Smp. 152°.

Die weissen Nadeln wurden in der gleichen Weise wie das Hydrazon behandelt, jedoch wurde der Nachweis einer NH-Gruppe sowohl mit Natriumnitrit wie mit Amylnitrit versucht. Mit ersterem resultierte — nach Wasserzusatz — sehr wenig eines gelblichen Öles, das keine typische Liebermann'sche Reaktion gab; Amylnitrit verursachte zunächst eine intensiv rote Färbung der Lösung, doch gab die geringe Menge eines schwach gelben Öles, das auf Wasserzusatz herauskam, auch keine typische Nitrosoreaktion.

Oxydationsversuche bei dem Hydrazon.

A. Amylnitrit.

Die Farbe einer kalt bereiteten ätherischen Lösung des Hydrazons wurde auf Zusatz von Amylnitrit bald intensiv rot, und nach und nach schieden sich wenig Kristalle ab. Diese bildeten farblose Nadeln, waren in Benzol sehr schwer, in Alkohol sehr leicht löslich und gaben mit nitroser Schwefelsäure intensive Rotfärbung. In den Kristallen lag das salpetrigsaure Salz des Phenylhydrazons vor, denn erstens, als ich damit eine Nitrosoreaktion anstellte, erhielt ich genau die gleiche grünblaue Farbe wie mit Natriumnitrit, und zweitens kamen aus der alkoholischen Lösung der Nadeln durch Zugabe von Natriumkarbonat gelbe Kristalle, die intensive Hydrazonreaktion zeigten.

B. Kaliumpermanganat.

Trotz sehr vorsichtigen Arbeitens scheint Permanganat nicht in der gewünschten Weise zu oxydieren, sondern grössere Veränderungen im Molekül zu veranlassen. — Ich gab zu 3 Mol. Hydrazon, in Aceton gelöst, tropfenweise eine Acetonlösung von 2 Mol. Kaliumpermanganat, erhielt aber mit Wasser nur ein gelbrotes Öl.

C. Chromsäure.

Mit Chromsäure gelang es mir beim Arbeiten in der Kälte, das Hydrazon in die weisse Verbindung (Smp. 152°) überzuführen; die Ausbeute an dieser betrug bis zu 40% des angewandten Hydrazons, war also ziemlich besser als beim Kochen der alkoholischen Hydrazonlösung unter Eisessig-Zusatz. Indes ergab

sich, als ich eine Lösung der weissen Nadeln in Chromsäure gab, unter Erwärmung eine intensive Rotfärbung, sodass also der Körper vom Smp. 152° gegen Chromsäure nicht beständig ist. Es wird zu untersuchen sein, wie die Ausbeute an den weissen Nadeln besser zu gestalten ist.

3 Mol. Hydrazon, in Aceton-Lösung, in eine Lösung von 2 Mol. Chromsäure in wenig Eisessig gegeben oder umgekehrt die Chromsäure der Hydrazonlösung zugesetzt, hatte das Entstehen einer rotbraunen Flüssigkeit zur Folge, aus der sich mit Wasser die weissen Nadeln vom Smp. 152° abschieden.

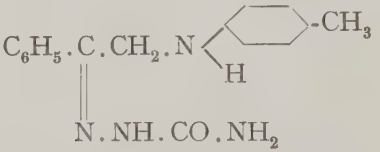
Einwirkung von Semicarbazid auf Phenacyl-p-toluidin.

1 Mol. Phenacyl-p-toluidin wurde in Alkohol suspendiert, mit reichlich 1 Mol. essigsaurem Semicarbazid 24 Stunden unter Umschütteln stehen gelassen oder fünf Stunden auf der Maschine kräftig durchgeschüttelt. Es hatten sich weisse Nadeln abgeschieden, daneben waren gelbe Täfelchen von anscheinend noch unverändertem Phenacyltoluid vorhanden. Eine Trennung der beiden konnte durch Schütteln und schwaches Erwärmen mit Benzol erfolgen, indem die gelben Kristalle dabei in Lösung gingen. Nach Umkristallisieren aus Alkohol zeigte das in Lösung Gegangene einen Smp. 133°, war also als Phenacyl-p-toluidin nachgewiesen. Beim Behandeln mit Benzol blieben weisse, spezifisch leichte Nadeln zurück, die beim Verreiben ziemlich elektrisch wurden und nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei 182° unter Gasentwicklung schmolzen. Die Nadeln waren sehr schwer löslich in Gasolin und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, wesentlich löslicher in Chloroform,

kamen aber beim freiwilligen Verdunsten daraus ziemlich verschmiert.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte für 0,1344 gr Substanz bei 19° und 742 mm 24,2 ccm Stickstoff.

$C_{16}H_{18}ON_4$. Berechnet: 19,90 % N
Gefunden: 20,10 % N

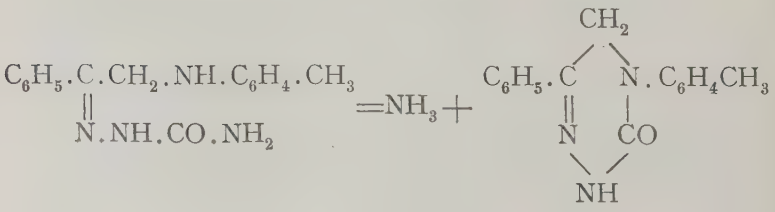


Darstellung der Triazinverbindung.

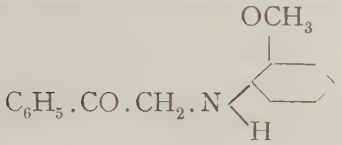
Das Semicarbazon wurde im Schwefelsäure-Bad auf 205° bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung, etwa fünf Minuten, erhitzt und die erhaltene Schmelze aus Alkohol einigemale umkristallisiert. Ich erhielt fast farblose derbe Nädelchen, die bei 208° schmolzen und in Äther kaum löslich, in Benzol leichter und in Chloroform sehr leicht löslich waren. Aus einer Lösung in Chloroform kamen sehr schön ausgebildete, durchsichtige rhomboedrische Täfelchen, die aber an der Luft bald undurchsichtig wurden, so dass die Verbindung offenbar Kristall-Chloroform enthielt.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,1496 gr Substanz bei 21,5° und 736 mm 21,7 ccm Stickstoff

$C_{16}H_{15}ON_3$. Berechnet: 15,88 % N
Gefunden: 15,86 % N



Darstellung von Phenacyl-o-anisidin.



Analog den andern Aminoketonen wurde diese Verbindung dargestellt durch Vermischen kalter alkoholischer Lösungen von 1 Mol. ω-Phenacylbromid und 2 Mol. o-Anisidin. Die Farbe der Lösung ging nach und nach in hellrotbraun über, und nach 1 Stunde schieden sich unter geringer Wärmeentwicklung reichlich Kristalle ab. Beim Umkristallisieren aus Alkohol, wobei wenig gelbe Nadeln zurückblieben, die wohl das Diphenacyl-o-anisidin vorstellen, färbte sich die Lösung rotbraun; aus ihr kamen gelbe Nadeln, die halogenfrei waren und bei 89° schmolzen; liess ich rasch erkalten, so erhielt ich gelbe Blättchen vom gleichen Schmelzpunkt. Der Körper ist äusserst leicht löslich in Chloroform, Benzol und Äther und auch in Alkohol, Ligroin, Gasolin und Petroläther leicht löslich; ähnlich dem Phenacylanilid zeigt er Neigung, leicht zu verschmieren.

Die Analyse ergab: 0,1465 gr Substanz gaben bei 14,5° und 742 mm 7,6 ccm Stickstoff.

$C_{15}H_{15}O_2N$. Berechnet: 5,82% N
Gefunden: 5,91% N

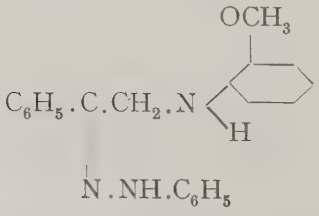
Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenacyl-o-anisidin.

Es wurde 1 Mol. Phenacyl-o-anisidin, in Alkohol suspendiert, mit reichlich 1 Mol. essigsaurem Phenylhydrazin vermischt und in der Kälte stehen gelassen. Innerhalb einer Stunde trat fast völlige Lösung ein,

doch blieb wenig Aminoketon verschmiert zurück. Im weiteren Verlauf der Einwirkung erfolgte Trübung der Lösung und reichliche Abscheidung von gelben Kristallen, die fast 90 % der berechneten Ausbeute an Phenylhydrazon entsprach. Aus Alkohol umkristallisiert bildete der Körper schwach gelbliche Nadeln vom Smp. 105°, die nur sehr schwer weiss zu erhalten waren, da die Lösungen in den verschiedenen Solventien sich beim Erhitzen mehr oder weniger rotbraun färbten. Mit nitroser Schwefelsäure trat intensive Blaufärbung ein.

Die Stickstoff-Analyse identifizierte die Verbindung als das Phenylhydrazon. Es gaben 0,1436 gr Substanz bei 15° und 743 mm 16,2 ccm Stickstoff.

$C_{21}H_{21}ON_3$. Berechnet: 12,72 % N
Gefunden: 12,85 % N



Beim Stehenlassen einer Suspension der Nadeln in Alkohol, oder wenn die Kondensation von Aminoketon mit Phenylhydrazin in der Wärme vorgenommen wurde, kamen ausser der Abscheidung eines roten Öles, noch wenig farblose derbere Kristalle, die spiessige Nadeln bildeten und bei 151,5° schmolzen. Dieselben waren sehr leicht löslich in Chloroform oder warmem Benzol, löslich in Petroläther und Ligroin, schwerer in Äther, und in Alkohol wesentlich schwerer löslich als das Hydrazon. Die Stickstoff-Analyse gab,

wie nach den früheren Erfahrungen zu erwarten war, zu wenig Stickstoff.

Es gaben 0,1454 gr Substanz bei 17° und 740 mm 15,8 ccm Stickstoff.

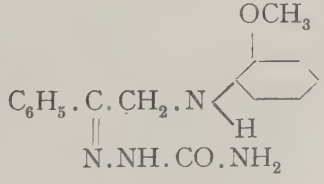
$C_{21}H_{21}ON_3$. Berechnet: 12,72% N
Gefunden: 12,21% N

Einwirkung von Semicarbazid auf Phenacyl-o-anisidin.

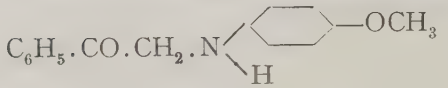
1 Mol. Phenacyl-o-anisidin wurde in alkoholischer Suspension mit reichlich 1 Mol. essigsaurem Semicarbazid versetzt und über Nacht stehen gelassen. Da sich zeigte, dass nur sehr wenig Einwirkung stattgefunden hatte, wurde ca. $^1/_2$ Stunde bei 50° erwärmt, wobei glatte Lösung erfolgte. Erst auf Wasserzusatz zur erkalteten Lösung kamen ausser gelben Nadeln farblose Kristalle heraus, die beide durch Behandeln mit kaltem Äther getrennt werden konnten. Dabei ging Phenacyl-o-anisidin in Lösung und konnte hernach als solches identifiziert werden; das Semicarbazon war in Äther kaum löslich und bildete schliesslich nadelförmige Blättchen, die bei 176° unter Gasentwicklung schmolzen. Sie waren leicht löslich in Chloroform, nicht sehr leicht in Alkohol und Benzol und kaum löslich in Äther und Ligroin.

Die Analyse gab folgende Werte: 0,1472 gr Substanz gaben bei 15,5° und 744 mm 24,3 ccm Stickstoff.

$C_{16}H_{18}O_2N_4$. Berechnet: 18,83% N
Gefunden: 18,79% N



Darstellung von Phenacyl-p-anisidin.

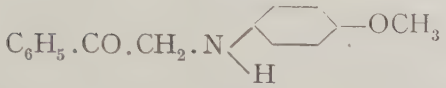


Bei dem ersten Versuch wurde irrtümlicherweise 1 Mol. ω-Phenacylbromid mit 1 Mol. p-Anisidin je in kalter alkoholischer Lösung gemischt. Dabei entstand aus den beiden farblosen Lösungen sofort eine gelbe, schliesslich rotbraun werdende Flüssigkeit. Aus ihr schieden sich nach etwa 1 Stunde reichlich Kristalle aus, die aus Alkohol öfters umkristallisiert gelbe Nadeln bildeten; dieselben erweichten bei 175° und schmolzen bei 180°. Durch Wasserzusatz kamen nochmals Kristalle heraus, die aus gelben Blättern (Smp. 93°) und wenig orangegelben Täfelchen (Smp. 181°) bestanden. Eine Trennung der Nadeln, Blätter und Täfelchen konnte durchgeführt werden entweder mit Äther, in dem die Blätter äusserst leicht löslich waren, oder auf Grund der verschiedenen Basizität: Die Nadeln und Täfelchen zeigten mit verdünnter oder konzentrierter wässeriger wie mit alkoholischer Salzsäure keine Veränderung; dagegen gaben die Blätter, zwar nicht mit wässeriger, wohl aber mit alkoholischer Salzsäure ein in weissen Nadeln kristallisierendes Salz. Gegen Wasser war dasselbe ziemlich beständig, und durch Natriumacetat oder Ammoniak konnte die Base wieder in gelben Blättchen vom Smp. 93° abgeschieden werden.

Die Analysen ergaben, dass in den niedrig schmelzenden Blättchen das Phenacyl-p-anisidin, in den hoch schmelzenden Nadeln das Diphenacylderivat vorlag.

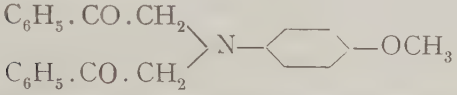
Es gaben 0,1410 gr Blättchen (Smp. 93°) bei 16° und 726 mm 7,7 ccm Stickstoff.

$C_{15}H_{15}O_2N$. Berechnet: 5,82 % N
Gefunden: 6,04 % N



Es gaben 0,1830 gr Nadeln (Smp. 180°) bei 15° und 730 mm 6,8 ccm Stickstoff.

$C_{23}H_{21}O_3N$. Berechnet: 3,91 % N
Gefunden: 4,15 % N



Die Blättchen färben sich beim Liegen über konz. Schwefelsäure wohl infolge geringer Zersetzung rötlich. Sie lösen sich äusserst leicht in Chloroform, Benzol und Äther, ziemlich leicht in Methyl- und Äthyl-Alkohol und ziemlich schwer in Ligroin. Die Nadeln waren in allen diesen Lösungsmitteln wesentlich schwerer löslich.

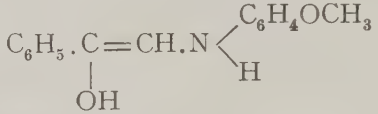
Liess ich auf 1 Mol. *ω*-Phenacylbromid 2 Mol. p-Anisidin einwirken, so war die Flüssigkeit schon nach $^1/_2$ Stunde in einen dicken gelben Kristallbrei umgewandelt. Beim Umkristallisieren desselben aus Alkohol blieben die orangegelben Täfelchen zurück, während nur wenig Nadeln vom Smp. 180° beobachtet wurden. Die Ausbeute an reinen Blättchen (Smp. 93°) betrug 65 % der berechneten Menge; die Menge an orangegelben Kristallen betrug etwa 10 % der Blättchen.

Die orangegelben Kristalle bildeten derb sehr schön ausgebildete Rhomboeder vom Smp. 181°, die sehr schwer in Alkohol löslich waren. Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,1591 gr Substanz bei 15,5° und 744 mm 8,4 ccm Stickstoff.

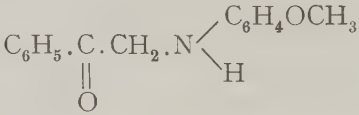
$C_{15}H_{15}O_2N$. Berechnet: 5,82 % N
Gefunden: 6,00 % N

Es ist denkbar, dass in den Blättchen (Smp. 93°) und den Täfelchen (Smp. 181°) die desmotropen Formen des Phenacyl-p-anisidins vorliegen. Dafür spricht das Verhalten gegen wässeriges Eisenchlorid: Die Blättchen geben eine sehr beständige Violettfärbung, während die Täfelchen gelb bleiben.

Es wären dann die Blättchen die Enolform:



und die Täfelchen die Ketoform



Doch ist ebenso möglich, dass wir hier ähnliche Verhältnisse haben, wie beim Benzophenon, von dem ja auch zwei isomere Formen bekannt sind.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenacyl-p-anisidin.

Eine alkoholische Suspension von 1 Mol. Phenacyl-p-anisidin, mit reichlich 1 Mol. essigsaurem Phenylhydrazin gemischt, gab nach einiger Zeit eine klare Lösung, aus der sich keine Kristalle abschieden; auch auf Wasserzusatz kamen keine Kristalle, sondern viel rotes Öl. Dasselbe war nur durch öfteres Umkristallisieren aus Alkohol in Kristallen zu erhalten, und zwar entstanden in sehr schlechter Ausbeute weisse verfilzte Nädelchen, die Seidenglanz besassen und bei 156° schmolzen. Mit nitroser Schwefelsäure entstand sofort eine intensive Rotfärbung. Sehr leicht löslich

in Chloroform, leicht in Benzol, wobei eine gelbe Lösung entsteht; löslich in viel heissem Petroläther oder Ligroin; schwer löslich in Alkohol und sehr schwer löslich in Äther. In den Nadeln liegt bereits das Umwandlungsprodukt des Hydrazons vor, was einerseits daraus hervorgeht, dass die Kristalle beim Kochen ihrer alkoholischen Lösung mit Eisessig unverändert bleiben, andererseits auch aus dem Resultat der Stickstoffanalyse folgt. (Die Substanz wurde mit gefälltem Kupferoxyd gemischt, daher die relativ geringe Differenz!)

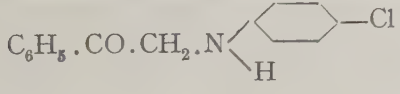
Es gaben 0,1820 gr Substanz bei 17° und 729 mm 20,3 ccm Stickstoff.

$C_{21}H_{21}ON_3$. Berechnet: 12,72 % N
Gefunden: 12,35 % N.

Einwirkung von Semicarbazid auf Phenacyl-p-anisidin.

Hier liess ich die Einwirkung in der Wärme vor sich gehen. Ich erwärmte eine alkoholische Suspension von 1 Mol. Phenacyl-p-anisidin mit reichlich 1 Mol. essigsaurem Semicarbazid bis zu 15 Minuten bei 60—70°. Aus der entstandenen klaren Lösung schieden sich erst nach Zusatz von viel Wasser Kristalle ab, die aus Alkohol umkristallisiert weisse verfilzte Nadeln bildeten; diese Nadeln wurden beim Verreiben äusserst elektrisch und schmolzen bei 145° unter Gasentwicklung. Sie waren sehr leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol und Benzol und äusserst schwer löslich in Äther oder Ligroin.

Darstellung von Phenacyl-p-chloranilin.



Diese Verbindung wurde nach den Angaben von F. Kunckel[1]) durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. ω-Phenacylbromid und 2 Mol. p-Chloranilin dargestellt, und zwar zeigte sich, dass bei einem 25 Minuten dauernden Kochen unter Rückfluss die besten Ausbeuten erzielt wurden. Aus Chloroform-Alkohol umkristallisiert, erhielt ich etwa 85% der berechneten Menge an den weissen Blättchen vom Smp. 168°, die in Chloroform leicht, in Alkohol schwer löslich waren.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenacyl-p-chloranilin.

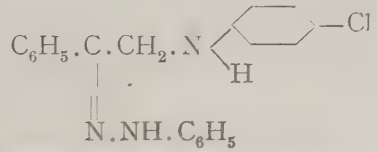
Die ersten Versuche stellte ich so an, dass ich 1 Mol. feingepulvertes Phenacyl-p-chloranilin in Alkohol suspendierte und hiezu reichlich 1 Mol. essigsaures Phenylhydrazin gab; unter häufigem Umschütteln liess ich dann 6 bis 25 Stunden stehen. Meist schon nach 3 Stunden konnte ich mit nitroser Schwefelsäure eine Blaufärbung erhalten, und bisweilen erstarrte die ganze Mischung zu einem Kristallbrei. Derselbe zeigte nach dem Absaugen und Umkristallisieren aus Alkohol, wobei stets unverändertes Phenacyl-p-chloranilin als schwer löslich entfernt werden konnte, unter dem Mikroskop farblose Blättchen neben gelben Nädelchen. Eine quantitative Trennung derselben gelang weder mit Äthyl- oder Methyl-Alkohol noch Chloroform oder Kohlenwasserstoffen, wohl aber durch Schütteln mit kaltem Äther. Dabei blieben ungelöst zurück farblose Blätter, die mit nitroser Schwefelsäure keine Färbung gaben und nach Löslichkeit und Schmelzpunkt nicht verändertes Ausgangsmaterial waren. Die etwas eingeengte ätherische Lösung wurde mit Alkohol versetzt, wodurch gelbe

1) Bericht 30, 574.

glänzende Nadeln abgeschieden wurden. Durch Wasserzusatz konnte auch aus der Mutterlauge, wobei sich diese rot färbte, noch von den gelben Nadeln erhalten werden. Dieselben schmolzen schliesslich bei 147° und zeigten starke Hydrazonreaktion; sie waren sehr leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, doch färbte sich die Lösung in den beiden letzten Solventien nach und nach rotbraun; in Alkohol waren sie ziemlich leicht löslich und gingen beim Erwärmen auch in Gasolin.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,1551 gr Substanz bei 14,5° und 741 mm 17,2 ccm Stickstoff.

$C_{20}H_{18}N_3Cl$. Berechnet: 12,55% N
Gefunden: 12,62% N



Später erwärmte ich die alkoholische Suspension von Aminoketon und Phenylhydrazin ca. $1^1/_2$ Stunden bei 60—70°, wobei Lösung eintrat, aus der sich beim Erkalten fast keine Blätter mehr, sondern nur noch gelbe Nadeln vom Smp. 147° abschieden. Aus der Mutterlauge schied sich regelmässig neben wenig gelben Nadeln rotbraunes Öl ab, das intensive Hydrazonreaktion gab und in Äther, Benzol und Alkohol sehr leicht löslich war; leider gelang es nicht, das Öl zum Kristallisieren zu bringen.

Liess ich die Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Aminoketon bei Siedetemperatur vor sich gehen, oder wurden die gelben Nadeln sehr oft aus Alkohol umkristallisiert oder unter Zusatz von ein paar ccm Eisessig aufgekocht, so entstanden in der rotbraun

gewordenen Flüssigkeit in schlechter Ausbeute weisse seidenglänzende Nadeln vom Smp. 153°. Dieselben waren in Alkohol wesentlich schwerer löslich als das Hydrazon und gaben mit nitroser Schwefelsäure ein sehr beständiges Bordeauxrot.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte folgende Zahlen: 0,1424 gr Substanz gaben bei 14° und 742 mm 15,0 ccm Stickstoff.

$C_{20}H_{18}N_3Cl$. Berechnet: 12,55% N
Gefunden: 12,04% N

Ein Versuch, der darauf abzielte, festzustellen, ob die weissen Nadeln durch Reduktion mit Zinkstaub in die gelben überführbar sind, verlief negativ.

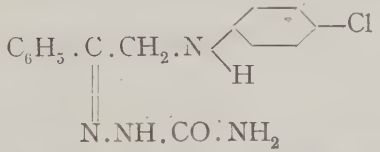
Einwirkung von Semicarbazid auf Phenacyl-p-chloranilin.

Infolge der verhältnismässig geringen Löslichkeit des Phenacyl-p-chloranilins in Alkohol einerseits und der nicht sehr grossen Beständigkeit der Semicarbazone andererseits konnte bei dieser Kondensation ein quantitativer Verlauf der Reaktion nicht erreicht werden. Ich liess zunächst eine alkoholische Suspension von 1 Mol. Phenacyl-p-chloranilin und reichlich 1 Mol. essigsaurem Semicarbazid 12 Stunden bei 35° und weitere 24 Stunden bei 20° stehen; dabei entstand nur wenig Semicarbazon; auch ein fünfstündiges kräftiges Durchschütteln auf der Maschine hatte nicht viel mehr Erfolg. Besser gestaltete sich die Ausbeute, wenn ich — unter Chloroformzusatz — die alkoholische Reaktionsmischung bis zu $^3/_4$ Stunden unter Rückfluss stark kochte. Ich erhielt dann eine gelbliche Lösung — beim Arbeiten in der Kälte war keine Färbung eingetreten —, die zunächst noch wenig nicht verändertes Aminoketon ausfallen liess, dann aber

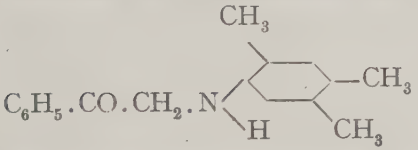
farblose Drusen von feinen Nadeln lieferte. Der Schmelzpunkt dieser Kristalle ist merkwürdigerweise derselbe wie der des Aminoketons, nämlich 167°; die beiden Verbindungen unterscheiden sich aber bei der Schmelztemperatur insofern, als das Semicarbazon sich zersetzt, während dies bei dem Aminoketon nicht der Fall ist. Das Semicarbazon ist löslich in Alkohol oder heissem Chloroform und sehr schwer löslich in Äther, Benzol oder Ligroin. Durch die Stickstoffanalyse wurde es als solches identifiziert.

Es gaben 0,1562 gr Substanz bei 21° und 735 mm 26,2 ccm Stickstoff.

$C_{15}H_{17}ON_4Cl$. Berechnet: 18,44% N
Gefunden: 18,36% N



Darstellung von Phenacylpseudocumidin.



Beim Mischen kalter alkoholischer Lösungen von 1 Mol. ω-Phenacylbromid und 2 Mol. Pseudocumidin ergab sich eine gelb werdende Flüssigkeit, die nach 1 Stunde zu einem dicken Kristallbrei von Phenacylpseudocumidin erstarrte. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bildete der Körper gelbe Nädelchen vom Smp. 122°; die Kristalle waren sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und etwas schwerer in Gasolin. Die Ausbeute war mitunter fast quantitativ.

Die Analyse ergab, dass tatsächlich Phenacylpseudocumidin vorlag. Es lieferten nämlich 0,1583 gr Substanz bei 18° und 741 mm 8,0 ccm Stickstoff.

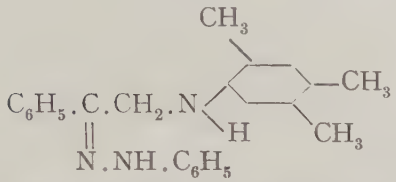
$C_{17}H_{19}ON$. Berechnet: 5,54% N
Gefunden: 5,66% N

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenacylpseudocumidin.

Als eine alkoholische Suspension von 1 Mol. Phenacylpseudocumidin mit reichlich 1 Mol. Phenylhydrazin in neutraler Lösung unter gelegentlichem Umschütteln 24 Stunden gestanden hatte, war, wie das Ausbleiben der Hydrazonreaktion und eine Schmelzpunkt-Bestimmung ergab, noch keinerlei Kondensation vor sich gegangen, während bei Zusatz von wenigen ccm Essigsäure die Einwirkungsflüssigkeit schon nach weniger als 1 Stunde zu einem dicken Kristallbrei von Phenylhydrazon erstarrte. Derselbe entsprach abgesaugt 80% einer Ausbeute an Phenylhydrazon und bildete sehr fein verfilzte weisse Nadeln, die am vorteilhaftesten aus einer benzolisch-alkoholischen Lösung, die sich dabei stets gelb bis rotbraun färbte, umkristallisiert wurden und schliesslich einen Smp. 155° zeigten. Die Nadeln gingen sehr leicht in Chloroform und heissen Eisessig, leicht in Benzol und Essigester, schwieriger in Äther, während sie in Methyl- und Äthyl-Alkohol, in Gasolin oder Petroläther nur sehr schwer löslich waren. Das Auftreten einer starken Hydrazonreaktion und die Stickstoffbestimmung identifizierten die Verbindung als Phenylhydrazon des Phenacylpseudocumidins.

Es gaben 0,1527 gr Substanz bei 18° und 739 mm 16,8 ccm Stickstoff.

$C_{23}H_{25}N_3$. Berechnet: 12,27 % N
Gefunden: 12,29 % N



Durch Wasserzusatz zur Mutterlauge der eben beschriebenen Nadeln kamen neben gelben Nädelchen (siehe weiter unten!) bei einigen Versuchen intensiv gelbe Kristalle zur Abscheidung, die nach öfterem Umkristallisieren aus Methylalkohol schliesslich derbe Rhomboeder von einem Smp. 118° bildeten. Dieselben waren sehr leicht löslich in Benzol, Gasolin und Petroläther, schwerer in Methylalkohol; mit Äthylalkohol trat manchmal Verschmierung ein. Auch diese Kristalle, die nur in relativ geringer Menge entstanden, gaben mit nitroser Schwefelsäure eine intensiv blaue Lösung, und die Stickstoffanalyse macht das Vorliegen des isomeren Hydrazons wahrscheinlich.

Es gaben 0,1444 gr Substanz bei 16° und 728 mm 15,8 ccm Stickstoff.

$C_{23}H_{25}N_3$. Berechnet: 12,27 % N
Gefunden: 12,15 % N

Der Wasserzusatz zur Mutterlauge der Reaktionsflüssigkeit bewirkte also auch, allerdings nicht bei jedem Versuch, Abscheidung von glänzenden gelben, kaum verfilzten Nädelchen, die bei 136—137° schmolzen. Die Kristalle konnten auch aus dem Phenylhydrazon (Smp. 155°) erhalten werden, wenn man letzteres mit Alkohol etc. erwärmte und kürzere Zeit stehen liess. Auch durch sehr häufiges Umkristallisieren entstand schliesslich eine gelb bis rotbraun werdende Lösung,

aus der sich dann gelbe Nadeln vom Smp. 137° abschieden. Dieselben waren sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Gasolin, schwer in Methyl- und Äthylalkohol und in Ligroin. Die gelbe Farbe ist dem Körper nicht eigentümlich, denn er konnte als farblose Nadeln von gleichem Aussehen und einem konstanten Smp. 139° erhalten werden, wenn ich eine alkoholische Lösung der gelben Verbindung (Smp. 137°) mit nicht zu wenig Eisessig — am besten unter Zusatz von etwas Tierkohle — einige Minuten aufkochte. Die gelben wie die weissen Kristalle färbten sich mit nitrithaltiger Schwefelsäure bordeauxrot, und auch die Stickstoffbestimmungen gaben unter sich keine wesentlich verschiedenen Zahlen, wohl aber gaben sie $^1/_2$ % Stickstoff zu wenig, wenn für die Berechnung das Phenylhydrazon zugrunde gelegt wird.

I. Von den gelben Nädelchen (Smp. 136—137°) gaben 0,1463 gr Substanz bei 18° und 740 mm 15,4 ccm Stickstoff.

II. Von den weissen Nädelchen (Smp. 139°) gaben 0,1358 gr Substanz bei 14,5° und 740 mm 14,2 ccm Stickstoff.

$C_{23}H_{25}N_3$.	Berechnet:	12,27 % N
	Gefunden: I	11,77 % N
	II	11,89 % N

Ich versuchte mit Hilfe von Oxydationsmitteln von den weissen Nadeln (Smp. 155°) zu den weissen Nadeln (Smp. 139°) zu gelangen. Zu diesem Zweck wurde zunächst durch eine alkoholische Suspension der Nadeln vom Smp. 155° während mehr als 30 Stunden Luft durchgesaugt. Dabei färbte sich die

Flüssigkeit zwar allmählich orange, doch blieben die Kristalle selbst weiss.

Auch aus einer mit Quecksilberoxyd $^1/_2$ Stunde stark gekochten Lösung schieden sich wieder weisse Kristalle ab, und das Quecksilberoxyd blieb völlig unverändert.

Weiter wurde eine Oxydation mit 30 % Wasserstoffsuperoxyd versucht, doch trat auch hiemit weder in der Kälte noch beim längeren Kochen eine Veränderung des Körpers vom Smp. 155° ein.

Schliesslich wurde eine alkoholische Suspension mit Eisenchlorid längere Zeit geschüttelt. Dabei trat zwar nach und nach Lösung ein und die Flüssigkeit färbte sich braunrot, aber Wasser bewirkte wieder Abscheidung von weissen Kristallen des Hydrazons.

Ferner wurde versucht, durch Reduktion mit Zinkstaub von den gelben Nadeln (Smp. 137°) zu den weissen (Smp. 155°) zu kommen; doch führte auch dies nicht zu dem gewünschten Resultat.

Wie oben bereits angegeben, ist das Phenylhydrazon in heissem Eisessig leicht löslich. Dabei färbt sich dieser zuerst gelbrot, wird bald tiefbraunrot, und bei entsprechender Konzentration kommen beim Erkalten, sonst nach Zusatz von Wasser, derbe Kristalle, die aus Benzol-Alkohol oder Chloroform-Alkohol einigemale umkristallisiert wurden. Sie bilden dicke, rautenförmige gelbliche Tafeln, die in einer Menge von etwa 40 % des angewandten Hydrazons anfielen; ihr Smp. liegt bei 203°, nitrose Schwefelsäure gibt eine bräunliche Färbung. Die Kristalle sind äusserst schwer löslich in Methylalkohol, sehr

schwer löslich in Äthylalkohol, Äther, Aceton, ziemlich leicht in Chloroform, Essigester oder Benzol.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben

I. 0,1617 gr Substanz bei 17,5° und 739 mm 13,6 ccm Stickstoff.

II. 0,1546 gr Substanz bei 18° und 729 mm 13,1 ccm Stickstoff.

Gefunden: I 9,41 % N
II 9,33 % N

Die eingehendere Untersuchung dieser Verbindung steht zur Zeit noch aus.

Freie Säure bewirkt, wie schon beim Toluidin-Derivat angeführt, selbst in geringer Menge, im Laufe einiger Tage Spaltung der Phenylhydrazone in Phenylhydrazin und Aminoketon. Ich liess die Mutterlauge des Phenylhydrazons des Phenacylpseudocumidins, die noch von diesem enthielt und von der Kondensation her schwach essigsauer war, ein paar Tage stehen; dadurch schieden sich gelbe, nadelförmige Blättchen aus, die schliesslich einen Smp. 122° zeigten und sich mit nitroser Schwefelsäure rot färbten. In der Mutterlauge dieser Blättchen war mit Fehlingscher Lösung Phenylhydrazin nachweisbar, während die Kristalle aus Phenacylpseudocumidin bestanden, wie durch eine Stickstoffbestimmung dargetan wurde.

Es gaben 0,1510 gr Substanz bei 17° und 735 mm 7,8 ccm Stickstoff.

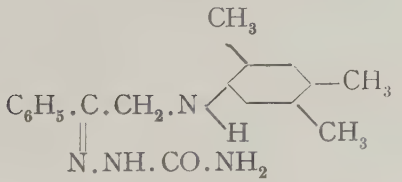
$C_{17}H_{19}ON$. Berechnet: 5,54 % N
Gefunden: 5,76 % N

Einwirkung von Semicarbazid auf Phenacylpseudocumidin.

Die Versuche wurden hier teils in der Kälte, teils in der Wärme angestellt. Im ersteren Falle wurde eine alkoholische Suspension von 1 Mol. Phenacylpseudocumidin und reichlich 1 Mol. essigsaurem Semicarbazid unter gelegentlichem Umschütteln bis zu 40 Stunden stehen gelassen. Bei Einwirkung in der Wärme wurde die Suspension ungefähr 1 Stunde bei 60° gehalten. In allen Fällen resultierten gelbe Kristalle neben weissen, resp. aus den Mutterlaugen nur weisse Kristalle. Eine Trennung derselben konnte durch Behandeln mit Benzol erzielt werden: Aus einer heissen Lösung kamen beim Abkühlen die weissen Kristalle heraus, während die gelben erst beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels kamen. Letztere bildeten kleine Nadeln und waren nach Schmelzpunkt und Löslichkeit nicht verändertes Ausgangsmaterial. Die weissen Kristalle bildeten aus Alkohol umkristallisiert lange feine, seidenglänzende Nadeln, die einen Smp. von 179° unter Gasentwicklung zeigten. In Chloroform war die Verbindung äusserst leicht löslich, in Benzol und Alkohol beim Erwärmen ziemlich leicht, in Äther und Gasolin löste sie sich kaum.

Bei der Stickstoffanalyse gaben 0,1548 gr Substanz bei 15° und 741 mm 24,9 ccm Stickstoff.

$C_{18}H_{22}ON_4$. Berechnet: 18,11% N
Gefunden: 18,27% N



Darstellung von Phenacyldibenzylamin.

$$C_6H_5.CO.CH_2.N\begin{matrix}CH_2.C_6H_5\\CH_2.C_6H_5\end{matrix}$$

Diese von R. Zahn[1]) auf eine wenig andere Weise erhaltene Verbindung wurde folgendermassen dargestellt: 2 Mol. Dibenzylamin wurden zu einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. ω-Bromacetophenon gegeben, worauf die Lösung fast sofort zu einer festen Masse von weissen Nadeln erstarrte. Die Kristalle enthielten bromwasserstoffsaures Salz, das durch Umkristallisieren aus Alkohol nicht entfernt werden konnte; es wurde deshalb aus der alkoholischen Lösung das Aminoketon durch Natriumkarbonat-Zusatz und viel Wasser zur Abscheidung gebracht. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol zeigten die langen weissen Nadeln den richtigen Smp. 81°. Die Ausbeute an Reinprodukt betrug 65% der berechneten Menge.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenacyldibenzylamin.

Es wurde den Angaben R. Zahns folgend 1 Mol. Aminoketon mit reichlich 1 Mol. Phenylhydrazin in alkoholischer Suspension fast 1 Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss erwärmt, worauf sich beim Erkalten aus der Lösung lange, zu grossen Warzen vereinigte, weisse Nadeln ausschieden, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei 75° schmolzen, also unverändertes Aminoketon waren. Aus der Mutterlauge kamen auf Wasserzusatz farblose Blättchen von einem Smp. 107°, die nitrose Schwefelsäure intensiv

1) Dissertation S. 64.

bläuten und in Alkohol schwerer löslich waren als die auf nochmaligen Wasserzusatz hin abgeschiedenen Nadeln, die bei 75° schmolzen.

Es war also nur wenig von den beiden Isomeren, die Zahn schon analysiert hatte, entstanden. Um die Ausbeute quantitativer zu gestalten, wurden bei einem zweiten Versuch molekulare Mengen in alkoholisch-essigsaurer Lösung 1 Stunde unter Rückfluss erhitzt, und jetzt kamen beim Erkalten nach Zusatz von wenigen Tropfen Wasser in ziemlicher Menge Blätter, während aus der Mutterlauge davon Nadeln in guter Ausbeute erhalten wurden. Die in Alkohol schwerer löslichen farblosen Blätter zeigten intensive Hydrazonreaktion und färbten sich am Licht gelblich, wurden aber nach einigem Liegen im Dunkeln wieder farblos. Die in Alkohol leichter löslichen Nadeln, die im Übrigen fast die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die Blätter zeigten, gaben eine schwächere Hydrazonreaktion.

Umlagerung der isomeren Phenylhydrazone des Phenacyldibenzylamins.

A. Nadeln.

Die Nadeln wurden, in Alkohol gelöst, mit alkoholischer Salzsäure versetzt, wodurch salzsaures Salz entstand, das in Äther gelöst und daraus mit Gasolin herausgedrückt bei 255° unter Verkohlen schmolz. Es bildete kleine weisse Nadeln, die Halogenreaktion zeigten und sich mit nitroser Schwefelsäure blau färbten.

Die alkoholische Lösung des Salzes wurde mit Ammoniak versetzt: es erfolgte Abscheidung weisser

Kristalle, die, aus Alkohol umkristallisiert, Blätter vom Smp. 107° bildeten und intensive Hydrazonreaktion gaben.

B. Blätter.

Zu einer alkoholischen Lösung der Blätter wurde wenig alkoholische Salzsäure gegeben und über Nacht stehen gelassen. Es erfolgte Abscheidung von ziemlich derben Nadeln, die Halogen- und Hydrazon-Reaktion gaben und bei 255° unter Verkohlen schmolzen: es lag also das salzsaure Salz vor.

Zur Rückverwandlung in die Base wurde die alkoholische Lösung mit wenig Ammoniak versetzt; die ausgeschiedenen Kristalle bildeten Blätter vom Smp. 106,5° und färbten sich mit nitroser Schwefelsäure intensiv blau.

Es bilden somit die Blätter, die ja auch höher schmelzen und schwerer löslich sind, die stabile Form, während die niedriger schmelzenden, leichter löslichen Nadeln das labile Isomere darstellen.

Darstellung von Phenacylphenylmethylamin.

$$C_6H_5.CO.CH_2.N\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}$$

Zur Darstellung dieses Aminoketons ging ich nicht wie W. Staedel und O. Siepermann[1]) vom Dimethylanilin aus, sondern mischte 1 Mol. ω-Bromacetophenon mit 2 Mol. Monomethylanilin in alkoholischer Lösung, wobei sich die Farbe der Flüssigkeit allmählich von gelb nach grün änderte. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden erfolgte fast momentan Erstarrung zu

1) Ber. 14. 983.

einem Kristallbrei, der über Nacht in der oberen Hälfte sich etwas grünlich färbte, während der untere Teil gelb blieb. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umkristallisiert, wodurch ein halogenfreies Präparat erzielt wurde, das den richtigen Smp. 120° zeigte und gelbe glänzende Täfelchen bildete, welche bei längerem Liegen wohl infolge einer geringen Oxydation sich etwas grünlich färbten. In Alkohol waren sie nicht gerade leicht löslich, etwas löslicher in Äther, leicht löslich in Benzol.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenacylphenylmethylamin.

Den Angaben Zahns[1]) folgend erhielt ich in guter Ausbeute schwach gelbliche, zu Drusen vereinigte glänzende Blättchen vom Smp. 98°, die leicht löslich in Alkohol und Gasolin und sehr leicht löslich in Benzol waren: sie waren somit das Phenylhydrazon des Phenacylphenylmethylamins. Aus der Mutterlauge schied sich beim mehrtägigen Stehen ein gelbrotes Öl ab, mit dem aber keine weiteren Versuche angestellt werden konnten, da es nicht kristallisiert zu erhalten war; mit nitroser Schwefelsäure trat intensive Blaufärbung auf.

Zum Unterschied von den Hydrazonen der monosubstituierten Aminoketone erfolgt bei den disubstituierten Aminoketonderivaten keine Veränderung, wenn man sie mit Alkohol unter Eisessigzusatz erwärmt; das Entstehen einer analogen Verbindung wie bei den Hydrazonen von monosubstituierten Aminoketonen konnte ich nicht beobachten. Ich erwärmte

1) Dissertation S. 63.

eine alkoholische Lösung des vorliegenden Hydrazons mit etwas Eisessig bis zu 10 Minuten unter Rückfluss, wobei die anfänglich gelbe Lösung sich nur wenig dunkler färbte. Wasserzusatz zur erkalteten Lösung bewirkte Abscheidung von gelben Kristallen, die nach Eigenschaften und Schmelzpunkt das unveränderte Phenylhydrazon des Phenacylmethylanilids waren.

Bei längerem Stehenlassen (24 Stunden z. B.) einer alkoholischen Lösung des Hydrazons mit Eisessig färbte sich die gelbe Lösung intensiv blaugrün; es trat offenbar Spaltung in Phenylhydrazin und Aminoketon ein, welch letzteres, vielleicht infolge geringer Oxydation, die blaugrüne Farbe der Flüssigkeit bedingte. Mit Alkali wurde die blaugrüne Lösung wieder gelb.

Einwirkung von Semicarbazid auf Phenacylphenylmethylamin.

1 Mol. Phenacylmethylanilid in Alkohol wurde mit reichlich 1 Mol. essigsaurem Semicarbazid eine Stunde auf dem Wasserbad unter Rückfluss erwärmt. Beim langsamen Abkühlen kamen nach Zusatz von wenig Wasser über Nacht weisse und daneben wenig orangerote nadelförmige Kristalle heraus, von denen erstere beim Erwärmen in Benzol sehr schwer, letztere leicht löslich waren und daraus mit Petroläther wieder als gelbe Täfelchen herausgedrückt werden konnten. Die orange gefärbten Kristalle stellen möglicherweise ein Oxydationsprodukt dar, denn bei den folgenden Versuchen, die in der Kälte in geschlossenem Gefäss vorgenommen wurden, konnten sie nicht mehr erhalten werden.

Die weissen Kristalle waren sehr schwer löslich in heissem Alkohol, in Äther oder kochendem Benzol. Die Verbindung bildete, aus Alkohol oder Benzol

wiederholt umkristallisiert, rein weisse Täfelchen, die einen Smp. 202° (unter Gasentwicklung) zeigten und bei der Stickstoffbestimmung sich als Semicarbazon des Phenacylmethylanilids erwiesen.

Es gaben 0,1347 gr Substanz bei 19° und 740 mm 24,0 ccm Stickstoff.

$C_{16}H_{18}ON_4$. Berechnet: 19,90% N
Gefunden: 19,84% N

Es scheint das normale Semicarbazon vorzuliegen, da beim Erwärmen einer alkoholischen bezw. benzolischen Lösung mit Quecksilberoxyd keine oxydierbaren Gruppen nachgewiesen werden konnten. Denn läge Tautomerie vor d. h. wäre an Stelle oder neben der Gruppe $-C(=N-NH-)-CH_2-N<$ eine Anordnung $-C(-NH-NH-)=CH-N<$ vorhanden, so wäre der am Stickstoff befindliche Wasserstoff leicht durch Oxydation zu entfernen. Dem Semicarbazon kommt also folgende Formel zu:

$$C_6H_5.C(=N.NH.CO.NH_2).CH_2.N<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3.\end{matrix}$$

Eine Triazinverbindnng, analog denen, die aus den Semicarbazonen von monosubstituierten Aminoketonen entstehen, konnte ich nicht erhalten. Als ich das Semicarbazon im Schwefelsäurebad auf 210° bis zum Aufhören der Gasentwicklung (etwa 5 Minuten) erhitzte, erhielt ich eine braune Schmelze, die stark nach Isonitril und Ammoniak roch. Bei Versuchen, die Masse umzukristallisieren, konnte ich lediglich braunes Öl erhalten. Es ist also das Semicarbazon durch Erhitzen über den Schmelzpunkt offenbar tiefgreifend zersetzt worden.

Darstellung von Phenacylphenylaethylamin.

$$C_6H_5.CO.CH_2.N\begin{matrix}C_6H_5\\C_2H_5\end{matrix}.$$

Diese Verbindung wird nach A. Weller[1]) durch Vermischen von 1 Mol. ω-Phenacylbromid mit 2 Mol. Diäthylanilin dargestellt.

Ich ging vom Monoäthylanilin aus, von dem ich 2 Mol. in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. ω-Bromacetophenon mischte. Nach zwei Stunden war noch keine Kristallabscheidung erfolgt, dagegen war die Lösung über Nacht zu einem Brei von langen feinen Nädelchen erstarrt, der in seinem oberen Teil (wohl infolge geringer Oxydation) grün, im unteren Teil gelb war. An Rohprodukt wurden 85 % der berechneten Ausbeute erhalten. Da die Nadeln noch Halogenreaktion zeigten, wurde aus Alkohol umkristallisiert, wodurch eine ganz schwach grünliche Farbe des Körpers und ein Smp. von 95° resultierte. Das Phenacyläthylanilid zeigte im Übrigen die von A. Weller angegebenen Eigenschaften.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenacylphenylaethylamin.

1 Mol. Phenacyläthylanilid wurde mit reichlich 1 Mol. Phenylhydrazin in alkoholisch-essigsaurer Lösung vermischt. Nach etwa halbstündigem Stehen in der Kälte erfolgte reichliche Abscheidung eines zähen gelben Öles, das ziemlich schwer löslich in Alkohol war, dagegen sehr leicht in Äther ging. Aus der ätherischen Lösung wurde versucht, das Produkt durch Alkohol oder durch Petroläther herauszudrücken, doch konnten keine Kristalle erhalten werden, da stets wieder ölige Abscheidung erfolgte.

1) Ber. 16. 26.

Einwirkung von Semicarbazid auf Phenacylphenylaethylamin.

Bei Wasserbadwärme wurde 1 Mol. Phenacylaethylanilid in Alkohol gelöst mit reichlich 1 Mol. essigsaurem Semicarbazid vermischt und im offenen Kölbchen stehen gelassen. Über Nacht kamen glänzende orangegelbe Blättchen heraus, die schwer löslich waren in Alkohol, etwas löslicher in Äther und leicht in Benzol, woraus sie durch Petroläther herauszudrücken waren. Der Schmelzpunkt der sechsseitigen Täfelchen lag nach Umkristallisieren aus Benzol bei 165° — es waren die Kristalle jetzt äusserst schwer löslich in Alkohol —; beim Umkristallisieren aus Alkohol schieden sich orangegelbe Blättchen von einem Smp. 158° aus. Zu einer Stickstoffbestimmung reichte die bei ein paar Versuchen erhaltene Menge nicht aus, auch erschien sie unter dem Mikroskop nicht vollkommen einheitlich.

Zur Mutterlauge der orangegelben Kristalle wurde Wasser zugegeben; resp. bei späteren Versuchen geschah der Wasserzusatz — nach 12 stündigem Stehen in der Kälte — zur ursprünglichen Mischung von 1 Mol. Phenacyläthylanilid mit reichlich 1 Mol. essigsaurem Semicarbazid. In allen Fällen wurde reichliche, manchmal fast quantitative Abscheidung von schwach gelb gefärbten Kristallen erreicht, die beim Umkristallisieren aus Alkohol neben einander entstehend weisse drusenartig vereinigte Täfelchen und Nadeln lieferten. In Äther, Alkohol, Methylalkohol waren sie fast gleich löslich, in Benzol, Ligroin, Essigester und Chloroform gingen beide sehr leicht, so dass eine Trennung auf diese Weise nicht möglich war, wenn ich auch beobachten konnte, dass die Kristallisation der Täfelchen derjenigen der Nadeln vorherging. Eine Scheidung der Kristalle gelang

lediglich dadurch, dass beim sehr langsamen Auskristallisieren die Nadeln ziemlich derb kamen und sich dann in Alkohol etwas langsamer lösten als die fein kristallisierten Täfelchen.

Nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol ergab sich für die schwerer löslichen Täfelchen, die auch in grösserer Menge als die Nädelchen entstanden waren, ein Smp. 153°, und bei der Stickstoffbestimmung gaben 0,1486 gr Substanz bei 23° und 740 mm 25,6 ccm Stickstoff.

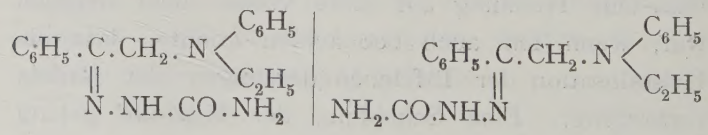
$C_{17}H_{20}ON_4$. Berechnet: 18,95% N
Gefunden: 18,80% N

Die leichter löslichen Nadeln schmolzen bei 145°, und bei der Analyse gaben 0,1590 gr Substanz bei 21° und 738 mm 27,7 ccm Stickstoff.

$C_{17}H_{20}ON_4$. Berechnet: 18,95% N
Gefunden: 19,15% N

Es lagen also tatsächlich die beiden isomeren Semicarbazone des Phenacyläthylanilids vor. Ein Versuch, der darauf abzielte, allenfalls vorliegende Tautomerie — in der oben beim Semicarbazon des Phenacylmethylanilids erläuterten Weise — zu erkennen, gab keinen Anhaltspunkt für eine solche, denn beim Erwärmen einer alkoholischen wie auch einer benzolischen Lösung der Mischung von Täfelchen und Nadeln mit getrocknetem, geschlämmtem Quecksilberoxyd erfolgte keine Veränderung.

Den beiden Verbindungen kommen also folgende Formeln zu:



Umlagerungsversuche bei den isomeren Semicarbazonen des Phenacylphenyläthylamins.

A. Mit alkoholischer Salzsäure.

Eine Mischung der Isomeren wurde in alkoholischer Lösung mit alkoholischer Salzsäure versetzt, wobei infolge der basischen Eigenschaften der Semicarbazone salzsaures Salz entstand, das durch Äther aus seiner alkoholischen Lösung herausdrückbar, gegen Wasser ziemlich beständig und durch Natriumacetat zersetzbar war. Durch Ammoniak wurde die Base als weisser Niederschlag abgeschieden; sie bestand aber, nach Umkristallisieren aus Alkohol, wieder aus Tafeln und Nadeln. Wasserstoff-Ion bewirkt hier also offenbar keine Umlagerung.

B. Durch Erhitzen über den Schmelzpunkt.

Eine geringe Menge der Nadeln (Smp. 145°) wurde in Schwefelsäure von 150°, 165° bezw. 180° kurze Zeit erhitzt. Nach Umkristallisieren der erkalteten Schmelze war der Schmelzpunkt zwar höher geworden (148°), doch konnten, da mir kein Material mehr zur Verfügung stand, keine weiteren Versuche angestellt werden.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Universität Erlangen ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. M. Busch den ergebensten Dank auszusprechen für das mir stets bezeigte Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung, die er mir bei Ausführung meiner Untersuchungen zu teil werden liess.

Lebenslauf.

Ich, Georg Hefele, bin geboren am 31. März 1882 zu Augsburg als Sohn des Kaufmanns Georg Hefele und seiner Ehefrau Margaretha, geb. Bürkler. Ich bin protestantischer Konfession und besitze die bayerische Staatsangehörigkeit. Ich besuchte und absolvierte (im Jahre 1901) in Augsburg das humanistische Gymnasium zu St. Anna und betrat dann die pharmazeutische Laufbahn; ich war die vorgeschriebene Zeit von 1901—1903 Lehrling und von 1903—1906 Gehilfe. Im Winter-Semester 1906/07 bezog ich die Universität Erlangen, wo ich Ostern 1908 durch bestandenes pharmazeutisches Staatsexamen die Approbation als Apotheker erhielt. Hierauf widmete ich mich an derselben Universität dem Studium der Chemie und bestand Februar 1909 das chemische Verbandsexamen.